

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Jan Vyvadil

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ PENTRITU POMOCÍ  
RTUŤOVÝCH A STŘÍBRNÝCH AMALGAMOVÝCH  
ELEKTROD

Voltammetric Determination of Penthrate Using Mercury and Silver  
Amalgam Electrodes

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Vlastimil Vyskočil, Ph.D.

Praha 2015

Tato diplomová práce vznikla v rámci Univerzitního výzkumného centra UNCE 204018/304018/2012. Poděkování za její finanční podporu patří Grantové agentuře České republiky (projekt P206/12/G151).

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce, ani její podstatná část, nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze, je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 21.8.2015

.....  
Jan Vyvadil

## **PODĚKOVÁNÍ**

V úvodu bych chtěl poděkovat svému školiteli doc. RNDr. Vlastimilu Vyskočilovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné připomínky k mé práci, dále pak i ostatním členům Katedry analytické chemie za pomoc a ochotu.

Mé poděkování patří též rodičům, kteří mi umožnili studium na vysoké škole, a mým přátelům za všestrannou podporu.

## ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce bylo studium voltametrického chování explozivního pentritu (Pentaerythritoltetranitrátu, PETN) a nalezení metody pro jeho stanovení diferenční pulzní voltametrií (DPV) na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) (tato část diplomové práce navazuje na téma řešené v autorově práci bakalářské, v diplomové práci jsou poznatky práce bakalářské uplatněny při stanovení PETN v environmentálních matricích) a rtuťovým meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrodě (m-AgSAE) a zkoumání chování PETN v reálných prostředích (deionizovaná, pitná a říční voda).

Pro studium voltametrického chování PETN ve vodně-methanolických roztocích na m-AgSAE byly použity směsi Brittonova-Robinsonova pufru (BR-pufu) a methanolu o různém objemovém poměru. V nevodných methanolických prostředích byly použity jako základní elektrolyt roztoky tetramethylammonium bromidu (TMAB), tetrabutylammonium jodidu (TBAI) a tetrabutylammonium chloridu (TBAC).

Nejprve byl sledován vliv pH pufru (v rozmezí hodnot 2 - 13) a obsahu methanolu (10 - 90 obj. %) na voltametrické odezvy PETN. Nejlepší odezva byla při každém z těchto pH při objemovém poměru BR-pufu a methanolu 1:9 nebo při 100% obsahu methanolu. Při měření ve 100% methanolickém prostředí byl použit jiný základní elektrolyt (TMAB, TBAC a TBAI). Jako optimální byl vybrán TMAB ( $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

Pro studium voltametrického chování PETN v reálných prostředích (deionizovaná, pitná a říční voda) na HMDE byly použity směsi fosfátového pufru (resp. borátového při pH 9) a deionizované resp. pitné nebo říční vody. Pro studium chování PETN v reálných prostředích byla vybrána optimální prostředí nalezená v bakalářské práci (pH = 2, 6 a 9).

Koncentrační závislosti na HMDE byly měřeny v devíti různých prostředích (v koncentračním rozmezí  $0,1\text{--}10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  PETN) a dosažené meze stanovitelnosti ( $L_Q$ ) se nacházely ve všech případech v submikromolárních koncentracích. Na m-AgSAE byly koncentrační závislosti měřeny ve dvou různých prostředích (v koncentračním rozmezí  $1\text{--}100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  PETN) s dosaženými  $L_Q$  v mikromolárních koncentracích.

## ABSTRACT

This Diploma Thesis is focused on investigation of the voltammetric behavior of the explosive penthrite (pentaerythritol tetranitrate) (PETN) and on searching for optimum conditions for its determination using differential pulse voltammetry (DPV) at a hanging mercury drop electrode (HMDE) (this part of the Diploma Thesis follows the topic investigated in the author's Bachelor Thesis; in this Diploma Thesis, the results of the Bachelor thesis are applied to the determination of PETN in environmental matrices) and at a mercury meniscus modified silver solid amalgam electrode (m-AgSAE) and on investigation of voltammetric behavior in real samples (deionized, drinking, and river water).

For investigating the behavior of PETN in aqueous-methanolic media on the m-AgSAE, mixtures of Britton-Robinson buffers (BR-buffers) and methanol in various volume ratios were used. In non-aqueous media, methanolic solutions of tetramethylammonium bromide (TMAB), tetrabutylammonium iodide (TBAI), and tetrabutylammonium chloride (TBAC) were used as supporting electrolytes.

Firstly, the influence of pH (in the range of 2 - 13) and methanol content (10 – 90 vol. %) on voltammetric responses of PETN was studied. The best response was obtained at each of those pH values at the volume ratio of BR-buffer – methanol of 1:9 or at 100% content of methanol. At the measurements in a 100% methanolic medium, TMAB, TBAI, and TBAC were used as supporting electrolyte salts, and TMAB ( $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) was chosen as the optimum one.

For investigating the behavior of PETN in real environments (deionized, drinking, and river water) at the HMDE, mixtures of phosphate buffer (or borate buffer, respectively, at pH 9) and deionized, drinking, or river water, respectively, were employed. The optimum media found in the Bachelor Thesis (pH = 2, 6, and 9) were used for this purpose.

Concentration dependences were measured in nine different media on the HMDE (in the concentration range of  $0,1\text{-}10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  of PETN), and the reached limits of quantification ( $L_{QS}$ ) were in all cases in submicromolar concentrations. On the m-AgSAE, concentration dependences were measured in two different media (in the concentration range of  $1\text{-}100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  of PETN), with the  $L_{QS}$  attained in micromolar concentrations.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

pentrit (pentaerythritoltetranitrát)

nitrované výbušniny

diferenční pulzní voltametrie

visící rtuťová kapková elektroda

rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda

---

## **KEY WORDS**

Penthrite (Pentaerythritole Tetranitrate)

Nitrated Explosives

Differential Pulse Voltammetry

Hanging Mercury Drop Electrode

Mercury Meniscus Modified Silver Solid Amalgam Electrode

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$\alpha$	hladina významnosti
$\varphi$	objemový zlomek [obj. %]
4-NF	4-nitrofenol
BR-pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
$c$	molární koncentrace [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]
CAS	Chemical Abstract Service
DPV	diferenční pulzní voltametrie
$E$	potenciál [mV]
$E_p$	potenciál píku [mV]
$E_{\text{in}}$	první potenciál regenerace povrchu m-AgSAE ( kladnější)
$E_{\text{fin}}$	druhý potenciál regenerace povrchu m-AgSAE (zápornější)
HMDE	visící rtuťová kapková elektroda
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie
$I$	proud [nA]
$I_p$	proud (výška) píku [nA]
$L_Q$	mez stanovitelnosti [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]
MeOH	methanol
m-AgSAE	rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda
p-AgSAE	leštěná stříbrná pevná amalgamová elektroda
PETN	pentaerythritoltetranitrát
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových iontů
pH <sup>p</sup>	hodnota pH použitého pufru
$SD$	směrodatná odchylka
$RSD$	relativní směrodatná odchylka
TMAB	tetramethylammonium bromid
TBAC	tetrabutylammonium chlorid
TBAI	tetrabutylammonium jodid

# OBSAH

1.	ÚVOD.....	9
1.1	Cíl práce .....	9
1.2	Nitroestery .....	9
1.4	Studovaná látka.....	10
1.4.1	Vlastnosti PETN.....	10
1.4.2	Stanovení PETN jinými analytickými metodami.....	11
1.5	Stříbrná pevná amalgamová elektroda.....	12
2.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	13
2.1	Reagencie.....	13
2.2	Aparatura .....	14
2.3	Pracovní elektrody .....	14
2.3.1	Visící rtuťová kapková elektroda .....	14
2.3.2	Rtuťovým meniskem modifikovaná pevná stříbrná amalgamová elektroda .....	15
2.4.	Pracovní postupy.....	16
3.	Voltametrické stanovení PETN na HMDE v reálných prostředích.....	18
3.1	Reálná prostředí a jejich porovnání .....	18
3.3	Koncentrační závislosti.....	22
4.	Voltametrické stanovení PETN na m-AgSAE .....	43
4.1	Reprodukovatelnost amalgamace .....	43
4.2	Vliv pH a obsahu methanolu .....	47
4.2	Nevodná prostředí.....	56
4.3	Koncentrační závislosti.....	57
5.	Závěr.....	63
6.	Literatura .....	65



# 1. ÚVOD

## 1.1 Cíl práce

Cílem této diplomové práce je vyvinout nové metody pro stanovení výbušniny pentritu (pentaerythritoltetranitrátu) (PETN) pomocí techniky diferenční pulzní voltametrie (DPV) na rtuťovém meniskem modifikované pevné stříbrné amalgamové elektrodě (m-AgSAE). A aplikovat nově vyvinuté metody pro stanovení PETN v reálných prostředích na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) (metody vyvinuty v autorově bakalářské práci) a na m-AgSAE.

## 1.2 Nitroestery

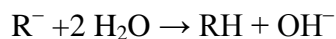
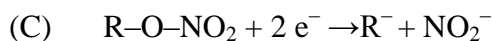
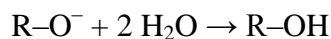
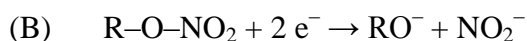
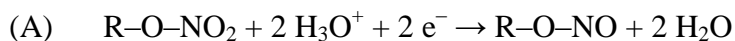
Nitroestery jsou široce produkovány pro dvě hlavní komerční aplikace: primárně jako exploziva a také jako koronární vasodilátory<sup>[1,2]</sup> (látky vyvolávající rozšíření cév).<sup>[3]</sup> Pentaerythritoltetranitrát (PETN) je nejběžněji používaným nitroesterem pro tuto aplikaci. Často je PETN používán ve směsi s hexahydro-1,3,5-triazinem (RDX, Hexogen) pro výrobu plastické výbušniny semtexu nebo výrobu improvizovaných zařízení<sup>[4]</sup> a je detekován v povýbuchových reziduích<sup>[5]</sup>. Aktuálně není PETN nijak zvláště regulován. Avšak studium biotoxicity použitím luminiscenčních bakterií ukázalo, že PETN je pětikrát více toxický než Hexogen, s hodnotou  $EC_{50} = 14,54 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  za 30 minut, a byl navržen, aby byl klasifikován jako "toxický pro vodní organismy".<sup>[2]</sup> Ministerstvo obrany Spojených států amerických jej klasifikuje jako složku munice s nejširším použitím a potenciálně největším možným dopadem na životní prostředí.<sup>[6,7]</sup> Bylo zaznamenáno, že při krátké expozici může mít PETN vliv na kardiovaskulární systém, projevující se snížením krevního tlaku.<sup>[2,8]</sup>

Strukturou je nitroesterová skupina ( $\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2$ ) podobná se sulfátovou ( $\text{C}-\text{O}-\text{SO}_3^-$ ) a fosfátovou ( $\text{C}-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}$ ) esterovou skupinou, které jsou v přírodě všudypřítomné. Avšak nitroestery nebyly detekovány jako skupina přirozeně se vyskytující v živých organismech.<sup>[9]</sup> Zdají se být odolné proti přírodnímu rozpadu, a stávají se tak rizikem pro biologické systémy.<sup>[9,10]</sup> Existuje však i několik málo studií, které popisují biologický rozklad PETN (jedná se o postupnou denitraci původní molekuly), jehož produkty byly nalezeny v moči a výkalech krys.<sup>[11]</sup>

### 1.3 Elektrochemická redukce nitroesterů

Polarografické chování etylenglykol dinitrátu, glycerol trinitrátu a pentaerythritol tetranitrátu bylo studováno v prostředí ethanol-voda s tetramethylammonium chloridem jako základním elektrolytem. Difúzní proudy esterů jsou dobře definovány v neutrálním, alkalickém a špatně v kyseleném prostředí. Redukční proces na kapající rtuťové elektrodě je kontrolován difúzí a je při pH 4 - 11 nezávislý na pH. Difúzní proud pro nitroestery konstantně stoupá s počtem  $-O-NO_2$  skupin v molekule. Difúzní koeficient pro *n*-butylnitrát byl stanoven za stejných experimentálních podmínek. Počet vyměňovaných elektronů při polarografické redukci jedné molekuly nitroesteru byl vypočten z experimentálně zjištěných difúzních koeficientů. Studium ukázalo, že se vyměňují při reakci dva elektrony na každou  $-O-NO_2$  skupinu.<sup>[12]</sup>

Mechanismus redukce dvouelektronového systému může být následující:



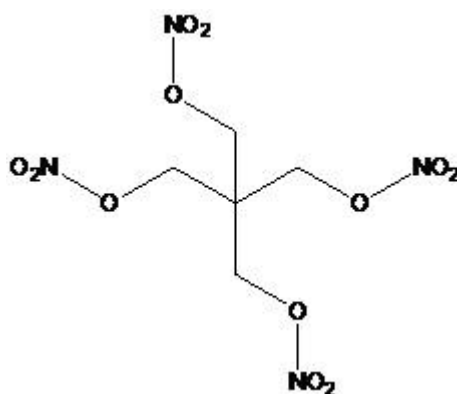
Schémata A ani C nejsou doložena redukcemi prováděnými ve velkém měřítku. Dusitanový ester ani uhlovodík nebyly nikdy nalezeny jako produkty redukce, zatímco alkohol a dusitanový ion byly nalezeny s dobrým výtěžkem.<sup>[13]</sup>

### 1.4 Studovaná látka

#### 1.4.1 Vlastnosti PETN

Pentaerythritoltetranitrát (PETN, Pentrit, obr. 1.1) je bílá krystalická látka<sup>[14]</sup>, která je špatně rozpustná ve vodě (rozpustnost  $43 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  při  $25^\circ \text{C}$ )<sup>[15]</sup> a velmi dobře rozpustná v acetonu ( $248,3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  při  $25^\circ \text{C}$ )<sup>[16]</sup>

Jméno podle CAS:	1,3-propanediol, 2,2-bis[(nitrooxy)methyl], -1,3-dinitrate
Registrační číslo podle CAS:	78-11-5
Sumární vzorec:	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
Bod tání a zároveň rozkladu:	138,0 °C <sup>[17]</sup>
Relativní molekulová hmotnost:	316,14



**Obr. 1.1** Strukturní vzorec PETN

Pentrit je pro svou vysokou detonační rychlost ( $8400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[18]</sup> nejčastěji používaný v rozbuškách<sup>[19]</sup> a bleskovicích<sup>[20]</sup>. PETN je někdy používán jako prekurzor k výrobě nových výbušnin jako např. pentaerythritol tetranitrokarbamát.<sup>[21]</sup>

#### 1.4.2 Stanovení PETN jinými analytickými metodami

PETN byl stanovován v minulosti i současnosti mnoha technikami. Použity byly metody elektrochemické, separační i spektrometrické.

PENT byl nejprve stanovován polarograficky, a to na začátku 60. let 20. století. PETN byl rozpuštěn v roztoku pyridin – ethanol o poměru 1:3 a byl použit velmi složitý elektrolyt ve složení: 30 cm<sup>3</sup> pyridinu, 7 cm<sup>3</sup> dusičnanu draselného ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), 35 cm<sup>3</sup> dusičnanu amonného ( $c = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a 28 cm<sup>3</sup> vody. Limit detekce není uveden (nejnižší měřená koncentrace byla  $50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , což odpovídá  $1,58\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ).<sup>[22]</sup>

Později (70. léta 20. století) byl pro stanovení PETN použit roztok v acetonu a jako elektrolyt byl použit roztok vzniklý smíšením 7 dílů chloristanu lithného ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), jednoho dílu ethanolu a dvou dílů mravenčí kyseliny. Limit detekce je uváděn  $5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , což odpovídá  $1,58\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .<sup>[23]</sup>

Z novějších voltametrických metod byla použita square-wave voltametrie na

sítoskových uhlíkových elektrodách (SPE) v prostředí fosfátového pufru. PETN byl při tomto měření rozpuštěn v acetonitrilu. Limit detekce byl 0,2 ppm, což odpovídá koncentraci  $6,32 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .<sup>[24]</sup>

Pentrit byl zkoumán i separačními analytickými metodami. Jednou z nedávno uvedených je chromatografická technika stanovení PETN ve vodě extrakcí na jednorázových špičkách pipet naplněných sorbentem ze styrendivinylybenzenu s následnou analýzou pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC). Limit detekce byl  $0,1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , což odpovídá molární koncentraci  $3,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .<sup>[25]</sup>

Další technikou, kterou byl PETN stanovován je kapalinová chromatografie s tandemovou hmotností detekcí. Limit detekce zde byl  $0,25 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , což odpovídá molární koncentraci  $7,90 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .<sup>[26]</sup>

PETN byl stanovován i plynovou chromatografií s detektorem elektronového zachytu, s limitem detekce  $35 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , což odpovídá molární koncentraci  $1,11 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .<sup>[27]</sup>

## 1.5 Stříbrná pevná amalgamová elektroda

Kapalná rtuť je unikátním materiálem jako pracovní elektroda ve voltametrii. Důvodem pro to je vysoké přepětí vodíku a z toho vyplývající široké potenciálové okno.

Zředěné amalgamy jsou důležitými reakčními produkty voltametrických procesů, nicméně kapalně amalgamy se pro analytické účely používají přímo jako elektrodové materiály jen výjimečně. Jelikož voltametrie je metoda vhodná pro použití v terénu nebo pro dálkový monitoring, otázky týkající se používání rtuťových elektrod v oblasti analýzy životního prostředí vedly k zaměřenému hledání alternativních nástrojů s přijatelným výkonem. Pevné amalgamové elektrody jsou alternativou. Obecně jsou pevné amalgamové elektrody levné, jednoduché, s nízkou toxicitou a poskytují stabilní odezvu po delší čas.<sup>[28]</sup>

Elektroda je složena ze skleněné kapiláry se zúženým koncem, ve kterém je natlačen jemný stříbrný prach, do kterého je zaveden kontakt. Stříbrný prášek je poté zamalgamován ponořením do rtuti.<sup>[29]</sup>

V Evropské unii je v současné době omezena práce se rtuťí.<sup>[30]</sup> Rtuť je z důvodu toxicity v některých zemích dokonce zakázána, jako příklad lze uvést Švédsko od roku 2009<sup>[31]</sup> a Norsko od roku 2008.<sup>[32]</sup>

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Reagencie

Studovaná látka: pentaerythritoltetranitrát; její zásobní roztok o koncentraci  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a objemu  $100 \text{ cm}^3$  byl připraven rozpuštěním 0,03152 g PETN (čistota technická, Explosia, Pardubice - Semtín) v methanolu (bezvodý, čistota ChromAR HPLC, Macron Fine Chemicals, USA). Tento roztoku byl uchováván za laboratorní teploty a nepřístupu světla ve skleněné odměrné baňce obalené alobalem. Z toho roztoku byly poté ředěním připravovány všechny roztoky pro voltametrická stanovení.

Roztok 4-nitrofenolu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a objemu  $100 \text{ cm}^3$  byl připraven rozpuštěním 0,03187 g 4-NF (čistota ReagentPlus<sup>®</sup>,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich, Indie) ve vodě.

Pro přípravu BR-pufků byly použity následující chemikálie: hydroxid sodný (čistota p.a., 99,6%, perly, Lach-Ner, Neratovice), kyselina trihydrogenboritá (čistota p.a., Lachema, Brno), octová kyselina (99%, čistota p.a., Lach-Ner, Neratovice), kyselina trihydrogenfosforečná (85%, čistota p.a., Lach-Ner, Neratovice).

Pro přípravu fosfátového pufku byl použit hydrát dihydrogenfosforečnanu sodného (čistota 98+ %, A.C.S. reagent, Aldrich, USA) a kyselina trihydrogenfosforečná.

Pro přípravu všech vodných roztoků byla použita deionizovaná voda (rezistivita  $18,2 \text{ M} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ , produkovaná systémem Milli-Q Plus, Millipore, USA). Odstátá deionizovaná voda měla pH 5,33.

Říční voda pro stanovení PETN v reálných prostředích byla odebrána na náplavce dne 24.3.2015 z Vltavy na Výtoni, a její pH bylo 7,49. Pitná voda byla odebírána z vodovodního řadu.

Kyselá složka BR-pufku ( $c = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) byla připravena rozpuštěním 2,47 g kyseliny trihydrogenborité a zředěním  $2,31 \text{ cm}^3$  99% octové kyseliny a  $2,73 \text{ cm}^3$  85% kyseliny trihydrogenfosforečné deionisovanou vodou na  $1000 \text{ cm}^3$ . Její pH bylo 1,74. Zásaditá složka byla připravena rozpuštěním 8,00 g hydroxidu sodného v  $1000 \text{ cm}^3$  deionizované vody, tento roztok měl pH 13,2. BR-pufky o požadovaném pH byly připravovány mísením kyselé a zásadité složky.

Pro měření v nevodných prostředích byly použity tetramethylammonium bromid (čistý, Lachema, Brno), tetrabutylammonium chlorid (čistota  $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich, Švýcarsko) a tetrabutylammonium jodid (čistý, Lachema, Brno) rozpuštěné v methanolu (čistota p.a., Lach-Ner, Neratovice). Pro měření byly připraveny roztoky rozpuštěním 0,15416 g TMAB ( $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) respektive 2,7792g TBAC ( $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a 0,36937g TBAI ( $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) ve  $100 \text{ cm}^3$  methanolu.

## 2.2 Aparatura

Voltametrické stanovení PETN bylo prováděno na přístroji Eco-Tribo Polarograf se softwarem PolarPro 5.1 (Polaro-Sensors, Praha) připojeným na PC s operačním systémem Windows XP (Microsoft, USA). Voltametrická cela pracovala v tříelektrodovém zapojení. Jako pracovní elektroda byla použita visící rtuťová kapková elektroda (ozn. P1, Polaro-Sensors, Praha) a stříbrná pevná amalgamová elektroda (ozn. 207 11 b; výrobce Eco-Trend Plus, Praha, ČR), jako referentní kalomelová elektroda (ozn. ETP CZ RK 0206, naplněná  $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KCl) a jako pomocná byla použita platinová elektroda ozn. PPE (obojí Monokrystaly, Turnov).

Všechna měření byla prováděna technikou diferenční pulzní voltametrie, při které byla rychlost nárůstu potenciálu  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , šířka pulzu 100 ms a modulační amplituda -50 mV.

Měření pH byla prováděna přístrojem Jenway 3510 pH Meter s kombinovanou skleněnou elektrodou typu 924 005 (Jenway, Velká Británie).

## 2.3 Pracovní elektrody

### 2.3.1 Visící rtuťová kapková elektroda

Pro stanovení PETN v reálných prostředích (deionizovaná, říční a pitná voda) byla použita visící rtuťová kapková elektroda (HMDE) typu UM $\mu$ E ozn. P1 (Polaro-Sensors, Praha). Pro měření byla doba otevření ventilu nastavena na 200 ms. Povrch kapky této elektrody byl  $0,73 \text{ mm}^2$ , tato hodnota byla vypočtena z experimentálně zjištěné hmotnosti. Hmotnost kapky byla 9,965 mg. Bylo odkápnuto 20 kapek rtuti do roztoku KCl ( $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) při nulovém vloženém potenciálu vkládaném mezi HMDE a kalomelovou referentní elektrodu. Tato rtuť byla vysušena methanolem a zvážena a z její hmotnosti bych vypočten povrch kapky. Pro výpočet byly použity vzorce pro ideální kouli. Poté byla určena průtoková rychlost rtuti kapilárou. Do předem zvážené nádoby byla 30 s odkapávána rtuť z elektrody. Tato rtuť byla zvážena a byla vypočtena hodnota průtokové rychlosti, která činila  $3,03 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 2.3.2 Rtuťovým meniskem modifikovaná pevná stříbrná amalgamová elektroda

Pro optimalizaci podmínek pro stanovení PETN byla použita rtuťovým meniskem modifikovaná pevná stříbrná amalgamová elektroda (m-AgSAE) typu UM $\mu$ E (ozn. 207 11b; výrobce Eco-Trend Plus, Praha, ČR.) s průměrem amalgamového disku 0,52 mm, což odpovídá geometrické ploše 0,21 mm<sup>2</sup>.

Elektroda byla připravována k měření podle návodu v literatuře<sup>[33]</sup>: příprava probíhala ve třech krocích (mechanická úprava povrchu, amalgamace a aktivace).

Mechanická úprava povrchu byla prováděna leštěním elektrody na filtračním papíře. Vznikla tak leštěná stříbrná amalgamová elektroda, označovaná p-AgSAE. Její povrch je vyfocen na obr. 2.1 Poté přišel na řadu druhý krok – amalgamace.

Amalgamace: leštěná elektroda byla ponořena do kapalně rtuti na 15 s. Po uplynutí času byla elektroda vytažena opatrně ze rtuti a dána do stojanu pro voltametrii. Povrch elektrody je vyfocen na Obr. 2.2. Při každé amalgamací mohl vzniknout pokaždé jiný meniskus, což může způsobovat problémy s opakovatelností měření. Reprodukovatelnost amalgamace je probrána v kapitole 2.3.3. Poté byla elektroda elektrochemicky aktivována.

Elektrochemická aktivace povrchu elektrody: elektroda byla ponořena do roztoku chloridu draselného (KCl) o koncentraci 0,2 mol·dm<sup>-3</sup>. Po té byl na ní vložen na 300 sekund potenciál  $E = -2200$  mV za stálého míchání. Po uplynutí toho času byla elektroda připravena k voltametrickým měřením.



**Obr. 2.1** Makrofotografie leštěného povrchu elektrody typu UM $\mu$ E (ozn. 207 11 b)



**Obr. 2.1** Makrofotografie povrchu elektrody typu UM $\mu$ E po amalgamací (ozn. 207 11 b)

#### 2.4. Pracovní postupy

Voltametrická stanovení PETN byla prováděna v objemu 10 cm<sup>3</sup>. Nejprve byl připraven pufr o potřebném pH (smícháním kyselé a zásadité složky borátového, fosfátového nebo BR-pufu) za stálého míchání na magnetické míchačce a stálého měření pH. Při optimalizaci pH byl odpipetován 1,0 cm<sup>3</sup> zásobního methanického roztoku PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) do desetimilitrové odměrné baňky a poté dolit pufrem o příslušném pH. (Pro měření odezvy základního elektrolytu byl místo roztoku PETN odpipetován 1,0 cm<sup>3</sup> methanolu.)

Při optimalizaci obsahu methanolu byl nejprve odpipetován 1,0 cm<sup>3</sup> zásobního methanického roztoku PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) do desetimilitrové odměrné baňky, poté přidán pipetou požadovaný objem methanolu a následně byl roztok dolit do 10 cm<sup>3</sup> pufrem o požadovaném pH.

Příprava roztoků pro měření reálných prostředí probíhala odlišně. Nejprve byl do desetimilitrové odměrné baňky odpipetován 1,0 cm<sup>3</sup> roztoku pufru o měřeném pH a poté dolit do 10 cm<sup>3</sup> požadovaným reálným prostředím (deionizovaná, pitná a říční voda).

Roztoky PETN o koncentraci nižší než zásobní roztok byly vytvořeny ředěním tohoto roztoku methanolem.

Před samotným měřením technikou DPV na HMDE byl roztok připravený pro voltametrické měření probubláván 10 minut (v případě vodných roztoků 5 minut) dusíkem (čistota 4.0, Linde, Praha) a mezi každým následujícím měřením 5 sekund. Po této úpravě roztoku byly zaznamenány vždy čtyři voltametrické křivky. Při vyhodnocování křivek byla výška píku odečítána od spojnice minim po jeho stranách (v případě odlišného



vyhodnocování je styl vyhodnocení napsán v popisu).

Před samotným měřením technikou DPV na m-AgSAE byla nejprve elektroda zaktivována a poté je již postup stejný jako v případě měření na HMDE.

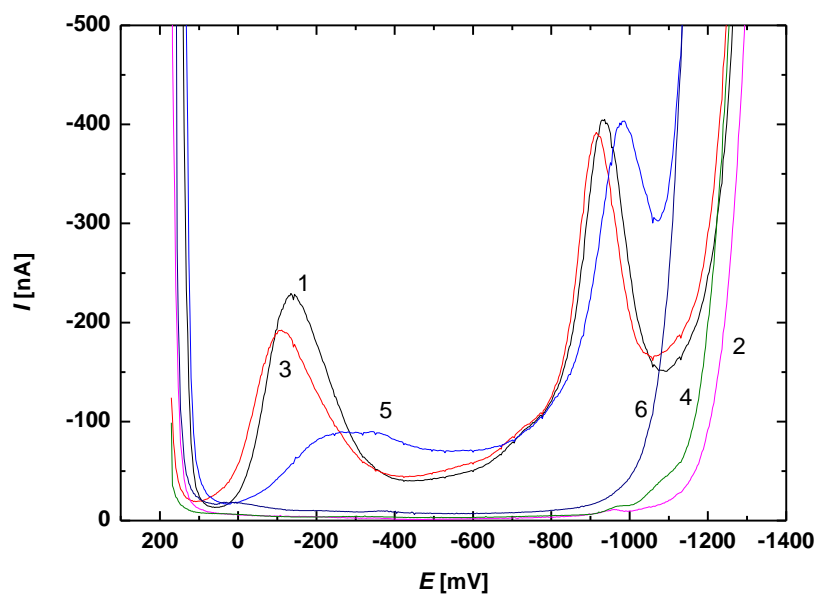
U každé kalibrační přímky byly sestrojeny konfidenční pásy na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ . Pro všechny kalibrační závislosti byla vypočtena mez stanovitelnosti ( $L_Q$ ). Ta byla počítána jako desetinásobek směrodatné odchylky deseti opakovaných voltametrických stanovení PETN o koncentraci, která odpovídá nejnižšímu bodu měřené kalibrační přímky, vydělený směrnici této kalibrační přímky.

### 3. VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ PETN NA HMDE V REÁLNÝCH PROSTŘEDÍCH

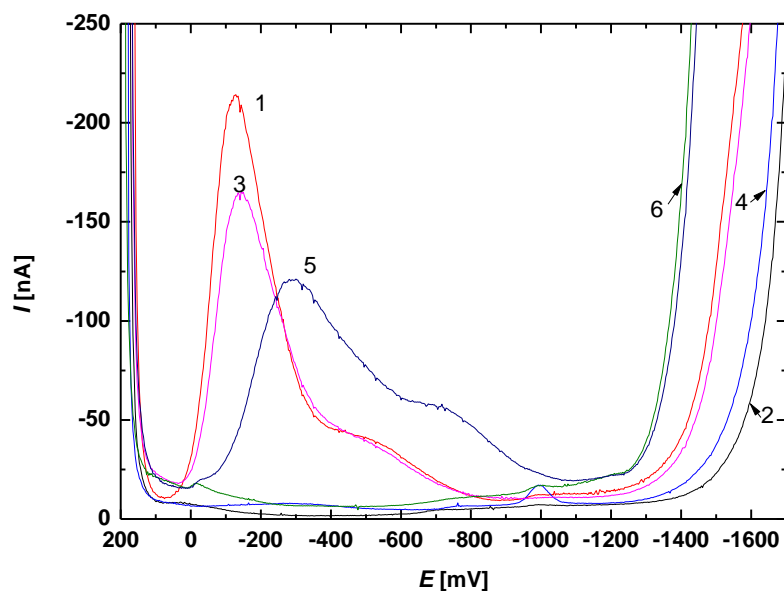
#### 3.1 Reálná prostředí a jejich porovnání

V bakalářské práci bylo sledováno voltametrické chování PETN při změně pH a obsahu methanolu pomocí DPV na pracovní HMDE v prostředí BR pufr – methanol. Sledována byla pH v rozmezí 2,0 - 13,0 a obsah methanolu u tří vybraných pH (2, 6 a 9) v rozmezí 10 - 90 % methanolu. Ve vybraných podmínkách PETN poskytoval viditelný signál ve formě jednoho či dvou dobře vyvinutých píků. Tyto píky odpovídají redukci nitroskupin přítomných ve struktuře PETN (redukci PETN je věnována kapitola výše). U  $\text{pH}^{\text{p}} = 6$  a 9 poskytuje PETN jeden výrazný pík, u  $\text{pH}^{\text{p}} 2,0$  lze pozorovat dva dobře vyhodnotitelné píky. V této práci bylo sledováno voltametrické chování PETN v reálných prostředích bez použití methanolu pro matrici vzorku. Zkoumáno bylo chování v deionizované, pitné a říční vodě. Jako pufr upravující pH byl použit fosfátový pufr ( $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) při  $\text{pH}^{\text{p}} = 2$  a 6 a borátový pufr ( $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) při  $\text{pH}^{\text{p}} = 9$ .

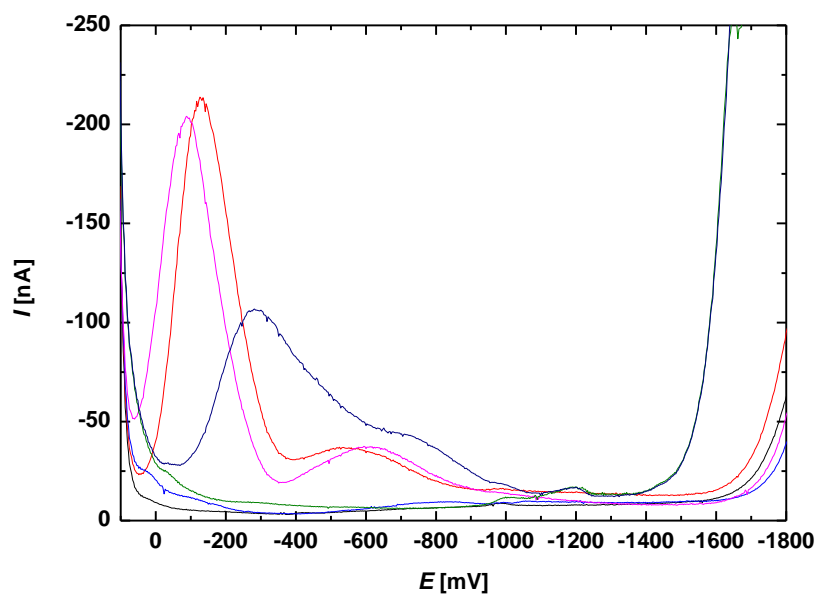
Naměřené voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v reálných prostředích (deionizované, pitné a říční vodě) jsou zobrazeny na obr. 3.1 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 2$ ), na obr. 3.2 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 6$ ) na obr. 3.3 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 9$ ). Experimentálně zjištěné hodnoty  $E_{\text{p}}$  a  $I_{\text{p}}$  prvního píku jsou zobrazeny v Tab. 3.1. Závislost  $E_{\text{p}}$  respektive  $I_{\text{p}}$  na  $\text{pH}^{\text{p}}$  a prostředí je pak uvedena na obr. 3.4 a 3.5.



**Obr. 3.1** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na HMDE v prostředích fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 2,0$ ) – voda (1:9): deionizovaná + PETN (1); deionizovaná (2); pitná + PETN (3); pitná (4); říční + PETN (5) a říční (6)



**Obr. 3.2** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na HMDE v prostředích fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 6,0$ ) – voda (1:9): deionizovaná + PETN (1); deionizovaná (2); pitná + PETN (3); pitná (4); říční + PETN (5) a říční (6)

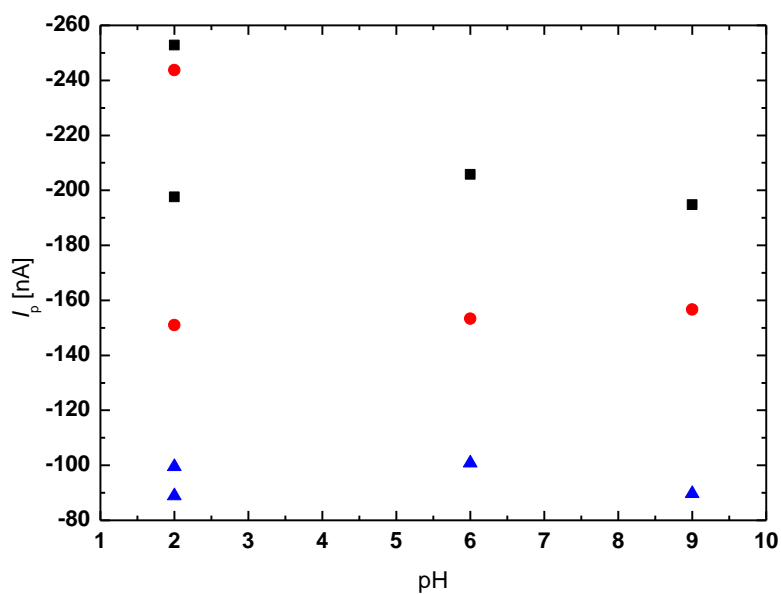


**Obr. 3.3** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na HMDE v prostředích fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 9,0$ ) – voda (1:9): deionizovaná + PETN (1); deionizovaná (2); pitná + PETN (3); pitná (4); říční + PETN (5) a říční (6)

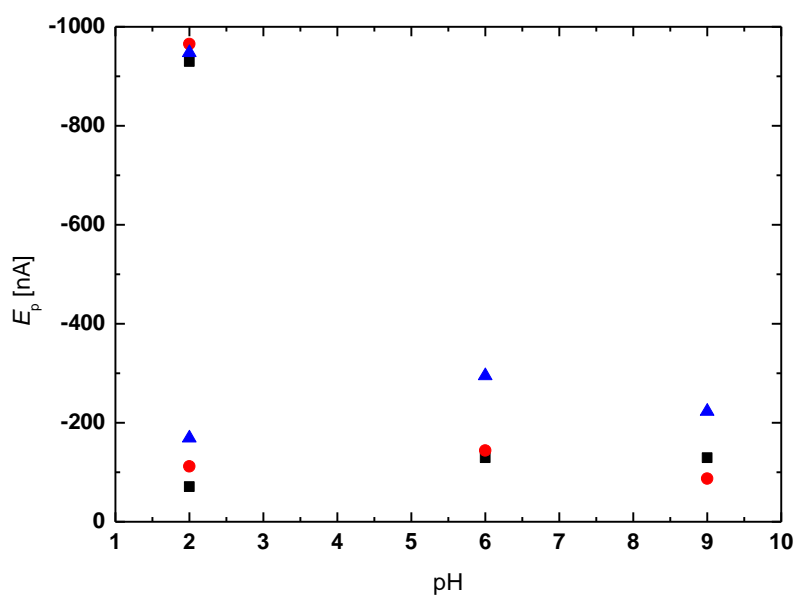
**Tab. 3.1**

Závislost  $E_{\text{p}}$  a  $I_{\text{p}}$  prvního píku PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na  $\text{pH}^{\text{p}}$  a vzorku vody měřená technikou DPV na HMDE v prostředí voda – fosfátový (při  $\text{pH}^{\text{p}} = 9$  použit borátový) pufr (9:1)

pufr	Druh vody	$E_{\text{p}}$ [mV]		$I_{\text{p}}$ [nA]	
fosfátový $\text{pH}^{\text{p}} 2$	deionizovaná	-71	-930	-197,6	-252,8
	pitná	-112	-965	-151,0	-243,6
	říční	-169	-948	-88,94	-99,76
fosfátový $\text{pH}^{\text{p}} 6$	deionizovaná	-129		-205,8	
	pitná	-144		-153,3	
	říční	-295		-100,8	
Borátový $\text{pH}^{\text{p}} 9$	deionizovaná	-129		-194,8	
	pitná	-87		-156,7	
	říční	-223		-89,69	



**Obr. 3.4** Závislost hodnot  $I_p$  píku PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na  $\text{pH}^p$  měřená technikou DPV na HMDE v prostředích voda (■ deionizovaná; ● pitná; ▲ říční) – fosfátový (resp. borátový) pufr (9:1)



**Obr. 3.5** Závislost hodnot  $E_p$  píku PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na  $\text{pH}^p$  měřená technikou DPV na HMDE v prostředích voda (■ deionizovaná; ● pitná; ▲ říční) – fosfátový pufr (9:1)

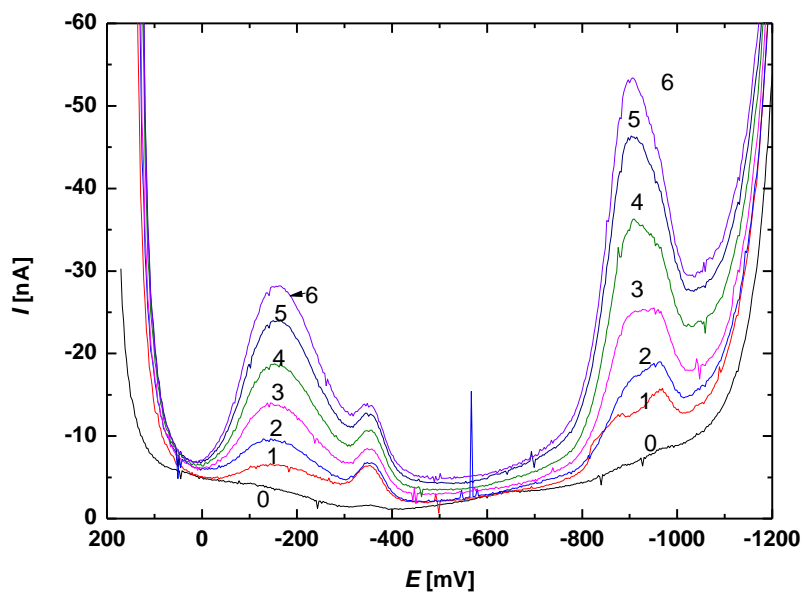
Z obr. 3.4 vyplývá, že se proud píku se se změnou pH<sup>p</sup> mění jen málo. Se změnou matrice (různé typy vod) se proud mění více. Toto chování může být způsobeno rozdílným pH matric. Deionizovaná voda měla při měření pH 5,33, pitná 7,34 a říční 7,49. U říční vody nejspíše ovlivňují proud a potenciál ještě nečistoty v ní obsažené.

### 3.3 Koncentrační závislosti

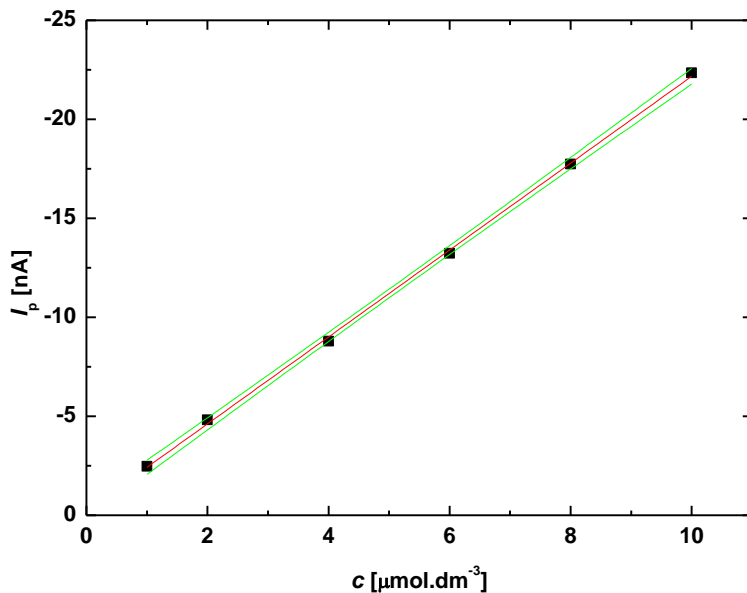
Koncentrační závislosti PETN byly měřeny technikou DPV na HMDE pro tři různá pH pufru a to pH<sup>p</sup> 2,6,9. Každá matrice byla měřena ve všech třech pH pufru.

Kalibrační závislosti byly měřeny v rozsahu 0,1-10  $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , avšak vzhledem k limitu detekce a nečistotám se ne vždy podařilo celý rozsah vyhodnotit. Všechna měření byla prováděna v prostředí pufr – matrice (voda) v poměru 1:9. Byl použit dvousložkový pufr namísto čtyřsložkového pro zjednodušení vlivu matrice pufru.

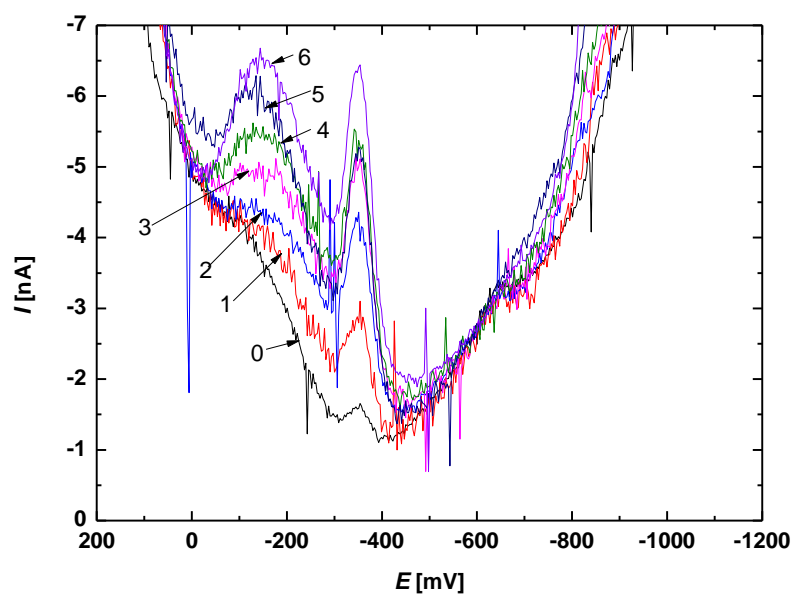
V prostředí fosfátový pufr – deionizovaná voda v poměru 1:9 byly naměřeny kalibrační závislosti PETN v koncentračních rozmezích 1-10  $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a 0,1-1  $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Naměřené voltamogramy při různé koncentraci PETN jsou zobrazeny pro koncentrační rozmezí 1-10  $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  na Obr. 3.6 a vyhodnoceny na Obr. 3.7, pro koncentrační rozmezí 0,1-1  $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  pak na Obr. 3.8 a vyhodnoceny na Obr. 3.9. Vyhodnocován byl jeden (první) voltametrický pík, který v tomto prostředí PETN poskytoval. Meze stanovitelnosti ( $L_Q$ ) a parametry kalibračních přímek jsou uvedeny v Tab. 3.2. Druhý pík nebyl vyhodnocován kvůli horší odezvě v nižším řádu kalibrace.



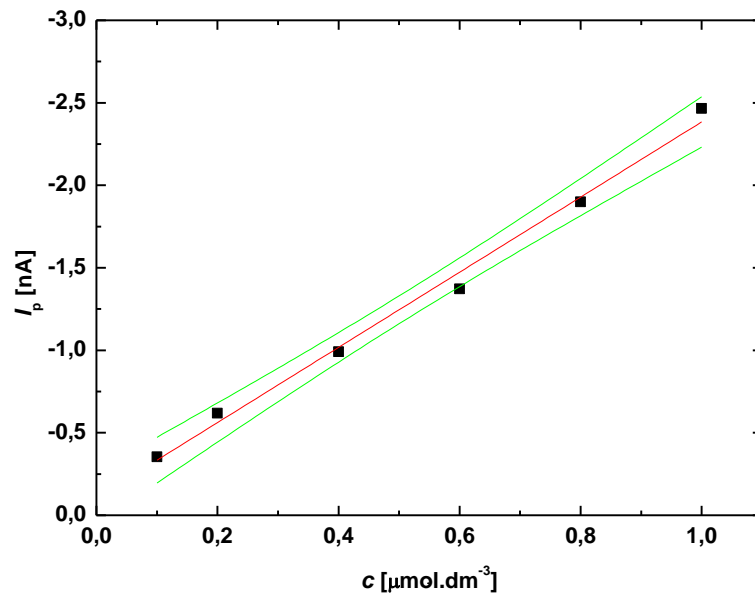
**Obr. 3.6** Voltamogramy PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}_p = 2,0$ ) – deionizovaná voda (1:9) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ): 0 (0), 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6)



**Obr. 3.7** Závislost hodnot  $I_p$  prvního píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 2,0$ ) – deionizovaná voda (1:9). Konfidenční pásy sestaveny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$



**Obr. 3.8** Voltamogramy PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 2,0$ ) – deionizovaná voda (1:9) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ): 0 (0); 0,1 (1); 0,2 (2); 0,4 (3); 0,6 (4); 0,8 (5) a 1,0 (6)



**Obr. 3.9** Závislost hodnot  $I_p$  prvního píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 2,0$ ) – deionizovaná voda (1:9). Konfidenční pásy sestaveny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

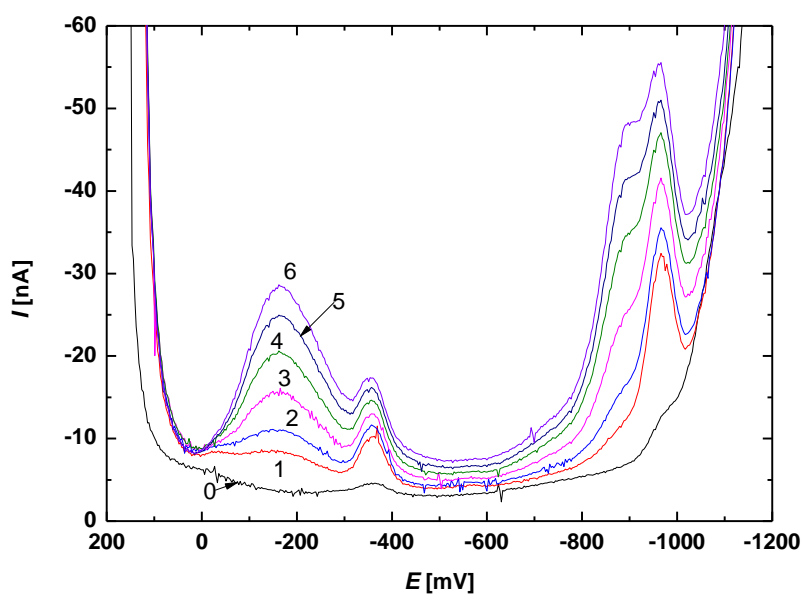


**Tab. 3.2**

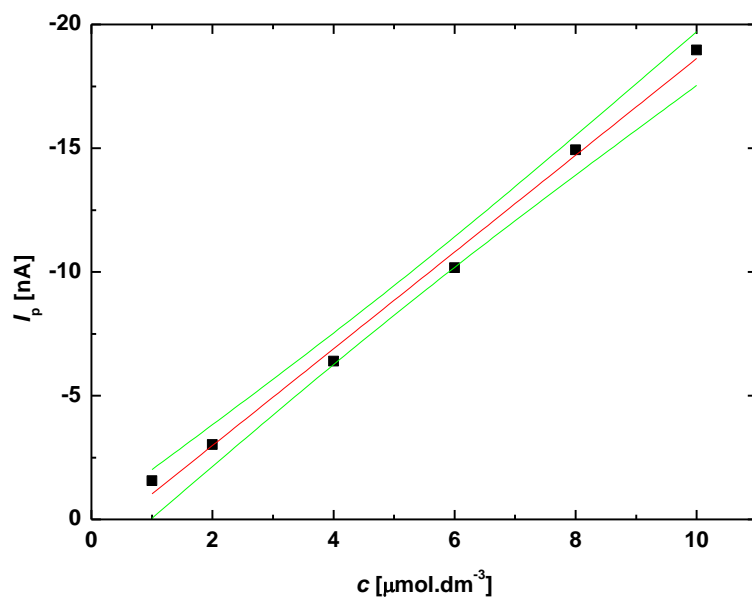
Parametry kalibračních přímk a dosažené meze stanovitelnosti ( $L_Q$ ) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 2,0$ ) – deionizovaná voda (1:9).

Pík	Koncentrace [mol·dm <sup>-3</sup> ]	Směrnice [mA·dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [μmol·dm <sup>-3</sup> ]
1.	(0,1-10)·10 <sup>-6</sup>	-2,278±0,095	-0,10±0,06	-0,9956	0,03
	(1-10)·10 <sup>-6</sup>	-2,194±0,025	-0,22±0,15	-0,9969	—

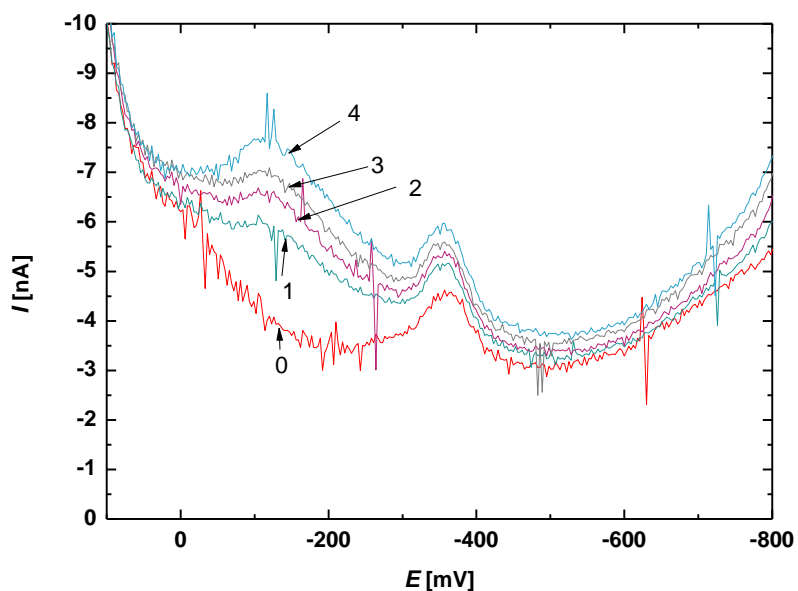
Stejným způsobem, jako v předchozím případě, bylo postupováno v dalších měřených prostředích. V prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 2,0$ ) – pitná voda (1:9). Byly naměřeny kalibrační závislosti koncentrace PETN v rozmezích 1-10 μmol·dm<sup>-3</sup> a 0,4-1 μmol·dm<sup>-3</sup>. Naměřené voltamogramy při různé koncentraci PETN jsou zobrazeny na Obr. 3.10 (pro 10-100 μmol·dm<sup>-3</sup> s vyhodnocením na Obr. 3.11) a Obr. 3.12 (pro 0,4-1 μmol·dm<sup>-3</sup> s vyhodnocením na Obr. 3.13). Mez stanovitelnosti a parametry získaných kalibračních přímk jsou shrnuty v Tab. 3.3.



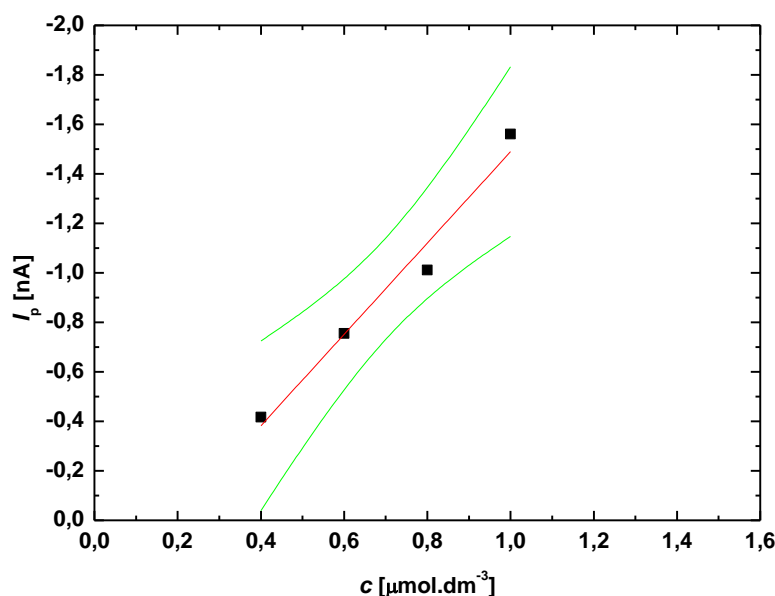
**Obr. 3.10** Voltamogramy PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}_p = 2,0$ ) – pitná voda (1:9) a koncentraci PETN (μmol·dm<sup>-3</sup>): 0 (0), 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6)



**Obr. 3.11** Závislost hodnot  $I_p$  píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 2,0$ ) – pitná voda (1:9). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$



**Obr. 3.12** Voltamogramy PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 2,0$ ) – deionizovaná voda (1:9) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ): 0 (0); 0,4 (1); 0,6 (2); 0,8 (3); 1,0 (4)



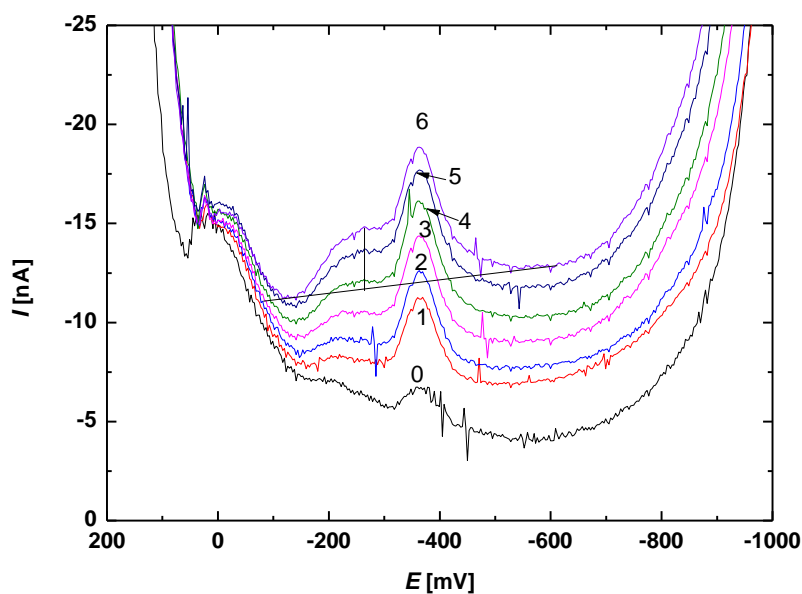
**Obr. 3.13** Závislost hodnot  $I_p$  píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 2,0$ ) – pitná voda (1:9). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

**Tab. 3.3**

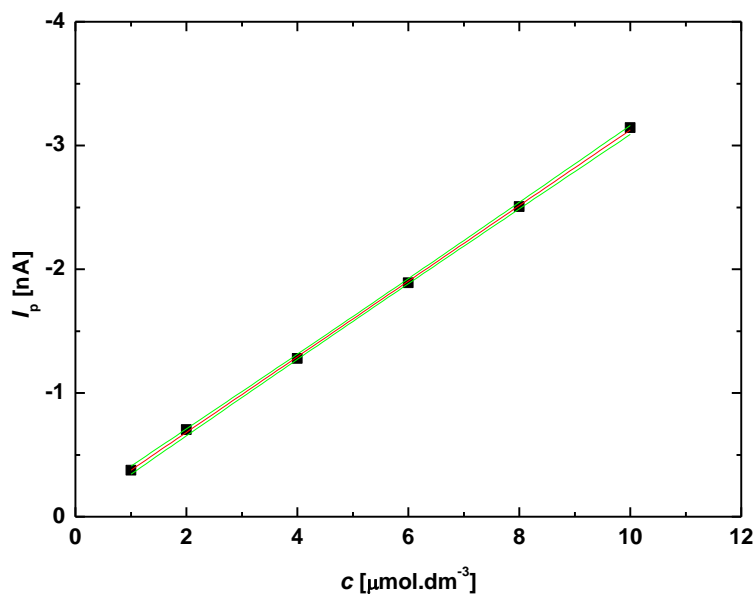
Parametry kalibračních přímek a dosažená mez stanovitelnosti ( $L_Q$ ) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 2,0$ ) – pitná voda (1:9)

Koncentrace [mol·dm <sup>-3</sup> ]	Směrnice [mA·dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [μmol·dm <sup>-3</sup> ]
$(0,4-1) \cdot 10^{-6}$	$-1,845 \pm 0,212$	$0,35 \pm 0,02$	-0,9804	0,08
$(1-10) \cdot 10^{-6}$	$-1,955 \pm 0,068$	$0,92 \pm 0,04$	-0,9970	—

V prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 2,0$ ) – říční voda (1:9) byly naměřeny kalibrační závislosti koncentrace PETN v rozmezích  $1-10 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Příslušné DP voltamogramy jsou zobrazeny na Obr. 3.14 (pro  $1-10 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a vyhodnoceny na Obr. 3.15) a parametry získané kalibrační přímky jsou uvedeny v Tab. 3.4. Voltamogramy byly vyhodnocovány způsobem zakresleným na obr. 3.14.



**Obr. 3.14** Voltamogramy měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 2,0$ ) – říční voda (1:9) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ): 0 (0), 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6)



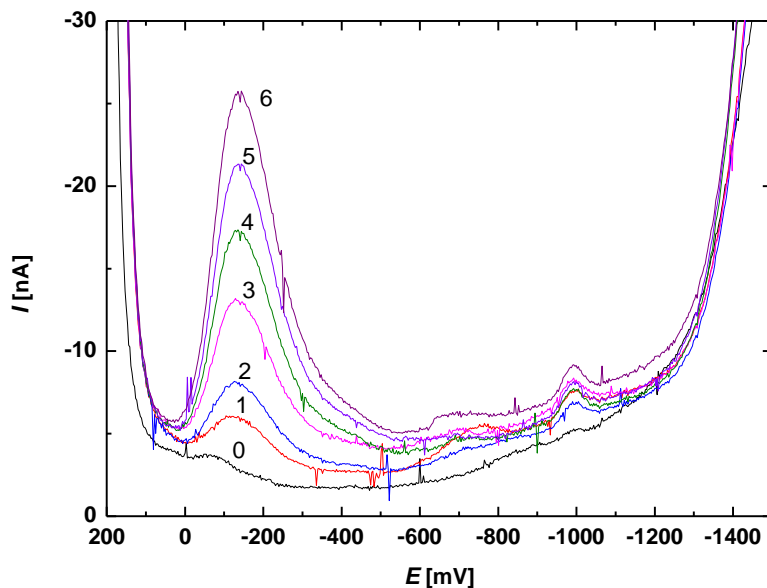
**Obr. 3.15** Závislost hodnot  $I_p$  píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 2,0$ ) – říční voda (1:9). Konfidenční pásy sestaveny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

**Tab. 3.4**

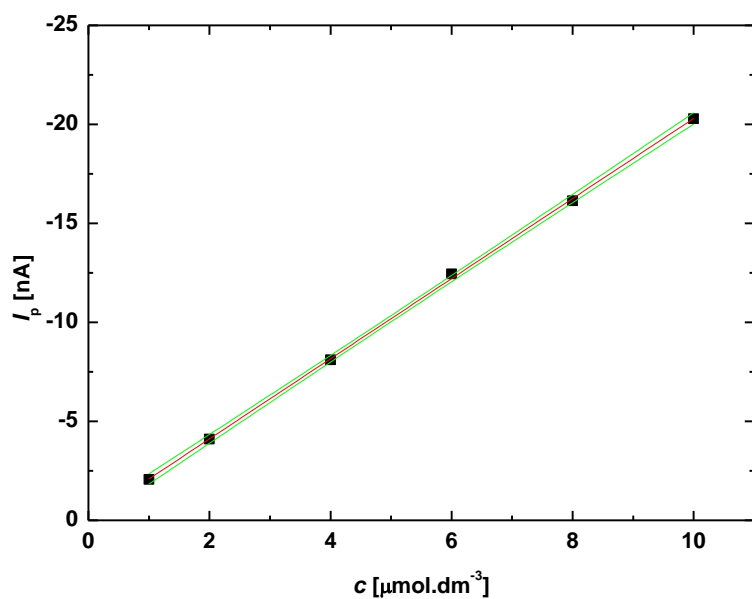
Parametry kalibrační přímky a dosažená mez stanovitelnosti ( $L_Q$ ) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 2,0$ ) – říční voda (1:9).

Koncentrace [mol·dm <sup>-3</sup> ]	Směrnice [mA·dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [μmol·dm <sup>-3</sup> ]
$(1-10) \cdot 10^{-6}$	$-0,305 \pm 0,002$	$-0,07 \pm 0,01$	-0,9999	0,90

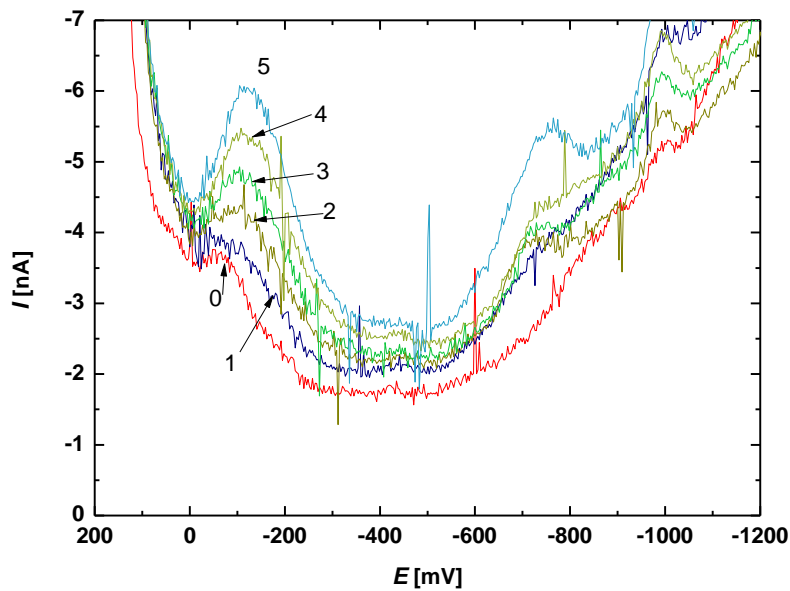
V prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 2,0$ ) – pitná voda (1:9) byly naměřeny kalibrační závislosti koncentrace PETN v rozmezích  $1-10 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a  $0,2-1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Naměřené voltamogramy při různé koncentraci PETN jsou zobrazeny na obr. 3.16 (pro  $1-10 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  s vyhodnocením na obr. 3.17) a obr. 3.18 (pro  $0,2-1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  s vyhodnocením na obr. 3.19). Mez stanovitelnosti a parametry získaných kalibračních přímek jsou shrnuty v Tab. 3.5.



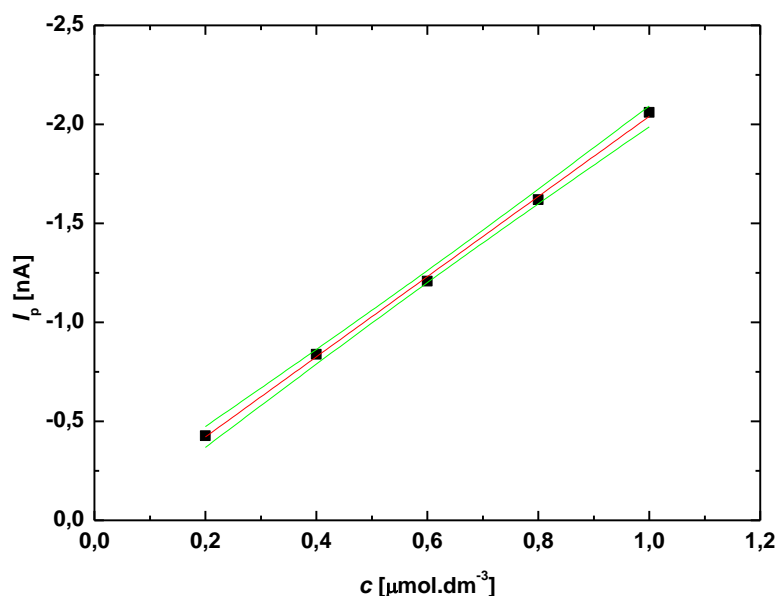
**Obr. 3.16** Voltamogramy PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}_p = 6,0$ ) – deionizovaná voda (1:9) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ): 0 (0), 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6)



**Obr. 3.17** Závislost hodnot  $I_p$  prvního píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 6,0$ ) – deionizovaná voda (1:9). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$



**Obr. 3.18** Voltamogramy PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 6,0$ ) – deionizovaná voda (1:9) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ): 0 (0); 0,2 (1); 0,4 (2); 0,6 (3); 0,8 (4); 1,0 (5)



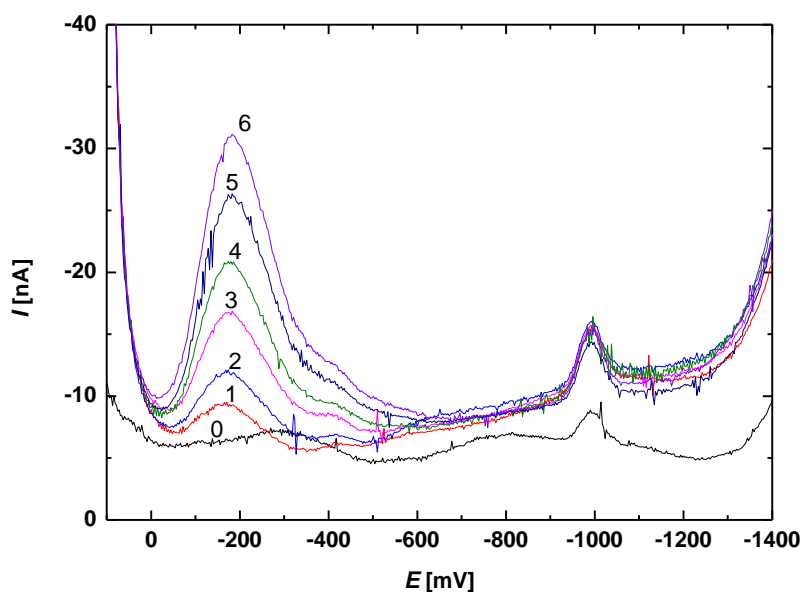
**Obr. 3.19** Závislost hodnot  $I_p$  prvního píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 6,0$ ) – deionizovaná voda (1:9). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

**Tab. 3.5**

Parametry kalibračních přímek a dosažené meze stanovitelnosti ( $L_Q$ ) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 6,0$ ) – deionizovaná voda (1:9).

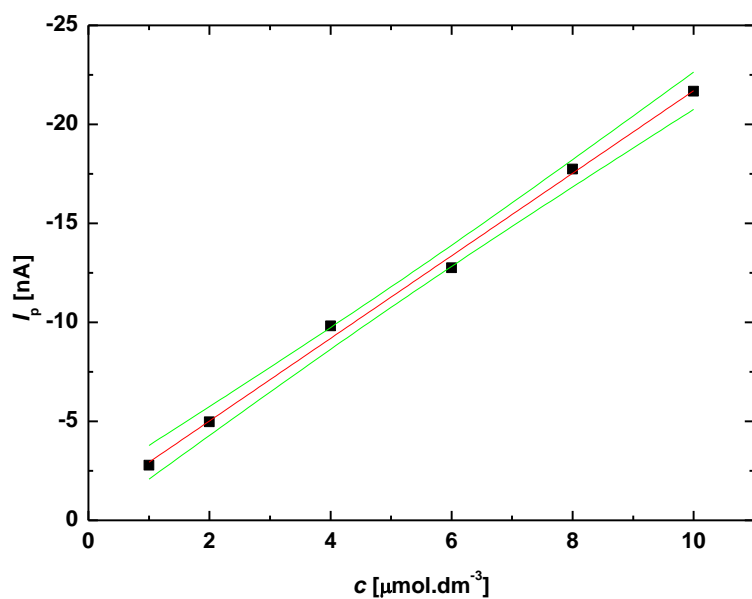
Koncentrace [mol·dm <sup>-3</sup> ]	Směrnice [mA·dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [μmol·dm <sup>-3</sup> ]
$(0,2-10) \cdot 10^{-6}$	$-2,025 \pm 0,034$	$-0,02 \pm 0,02$	-0,9994	0,04
$(1-10) \cdot 10^{-6}$	$-2,024 \pm 0,018$	$-0,07 \pm 0,11$	-0,9998	—

V prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 6,0$ ) – pitná voda (1:9) byly naměřeny kalibrační závislosti koncentrace PETN v rozmezích  $1\text{--}10\ \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a  $0,4\text{--}1\ \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Naměřené voltamogramy při různé koncentraci PETN jsou zobrazeny na obr. 3.20 (pro  $1\text{--}10\ \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  s vyhodnocením na obr. 3.21) a obr. 3.22 (pro  $0,4\text{--}1\ \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  s vyhodnocením na obr. 3.23). Mez stanovitelnosti a parametry získaných kalibračních přímek jsou shrnuty v Tab. 3.6.

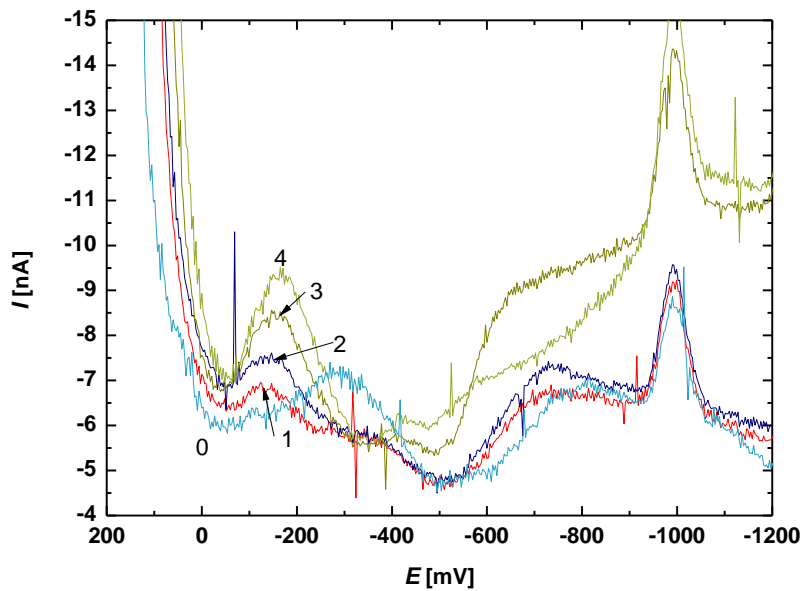


**Obr. 3.20** Voltamogramy PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}_{\text{p}} = 6,0$ ) – pitná voda (1:9) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ): 0 (0), 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6)

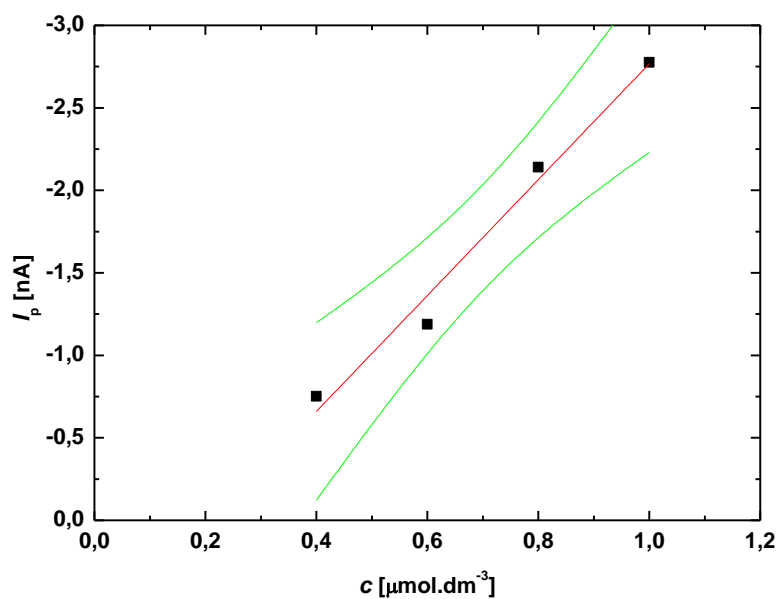




**Obr. 3.21** Závislost hodnot  $I_p$  píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 6,0$ ) – pitná voda (1:9). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$



**Obr. 3.22** Voltamogramy PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 6,0$ ) – deionizovaná voda (1:9) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ): 0 (0); 0,4 (1); 0,6 (2); 0,8 (3); 1,0 (4)

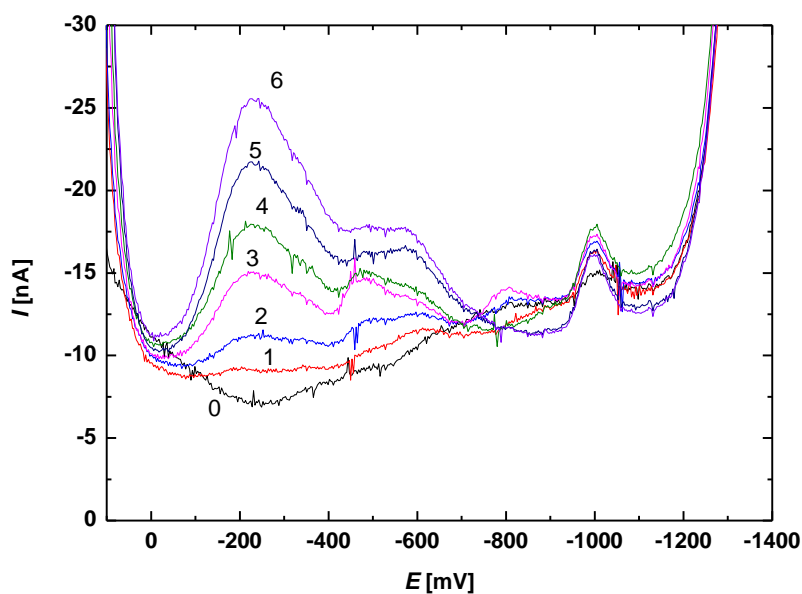


**Obr. 3.23** Závislost hodnot  $I_p$  píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 6,0$ ) – pitná voda (1:9). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

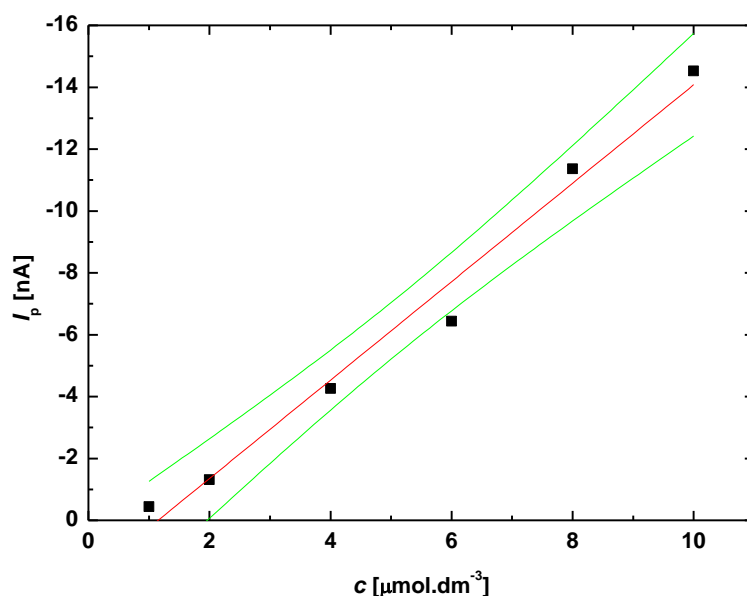
**Tab. 3.6** Parametry kalibračních přímek a dosažená mez stanovitelnosti ( $L_Q$ ) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 6,0$ ) – pitná voda (1:9)

Koncentrace [mol·dm <sup>-3</sup> ]	Směrnice [mA·dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [μmol·dm <sup>-3</sup> ]
$(0,4-1) \cdot 10^{-6}$	$-3,512 \pm 0,334$	$0,75 \pm 0,24$	-0,9865	0,09
$(1-10) \cdot 10^{-6}$	$-2,085 \pm 0,059$	$-0,84 \pm 0,35$	-0,9980	—

V prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 6,0$ ) – říční voda (1:9) byly naměřeny kalibrační závislosti koncentrace PETN v rozmezích  $1\text{--}10\ \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Příslušné DP voltamogramy jsou zobrazeny na obr. 3.24 (pro  $1\text{--}10\ \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a vyhodnoceny na obr. 3.25) a parametry získané kalibrační přímkou jsou uvedeny v Tab. 3.7. Voltamogramy vyhodnocovány jako v předchozích případech.



**Obr. 3.24** Voltamogramy měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 6,0$ ) – říční voda (1:9) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ): 0 (0), 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6)

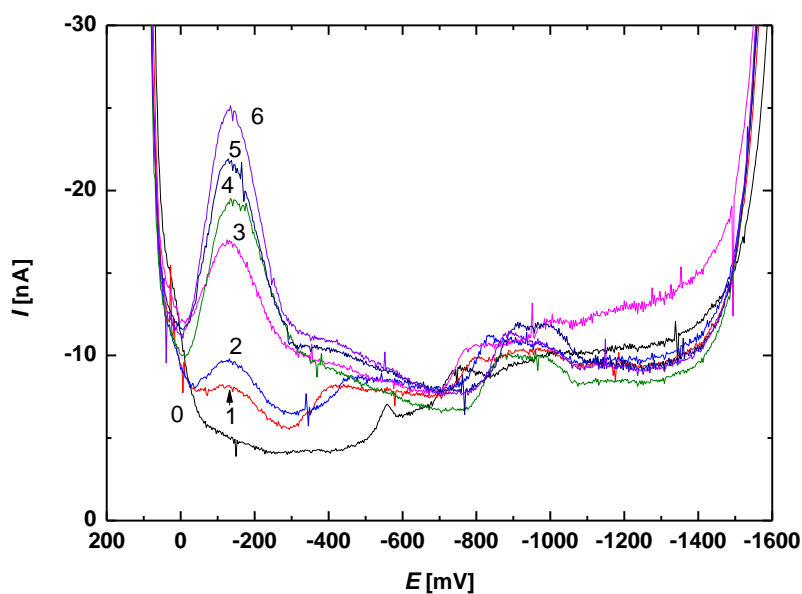


**Obr. 3.25** Závislost hodnot  $I_p$  píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 2,0$ ) – říční voda (1:9). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

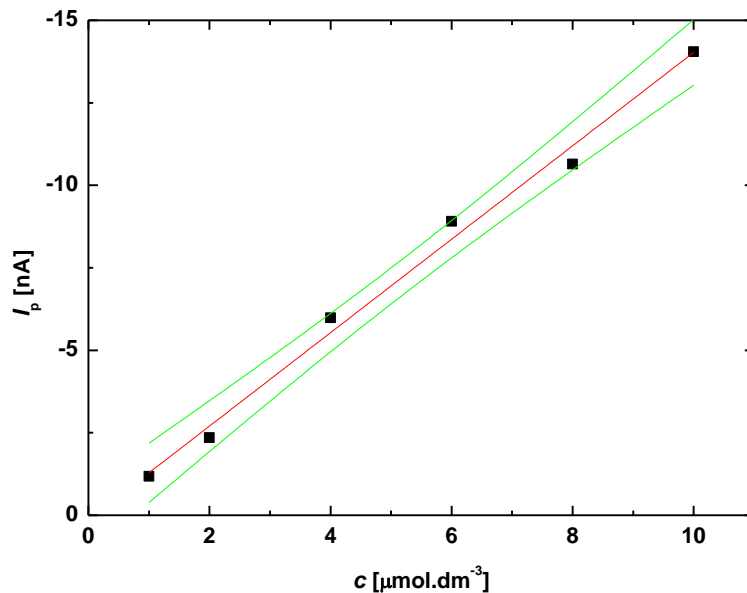
**Tab. 3.7** Parametry kalibrační přímky a dosažená mez stanovitelnosti ( $L_Q$ ) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 6,0$ ) – říční voda (1:9).

Koncentrace [mol·dm <sup>-3</sup> ]	Směrnice [mA·dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [μmol·dm <sup>-3</sup> ]
$(1-10) \cdot 10^{-6}$	$-1,591 \pm 0,103$	$-1,83 \pm 0,62$	-0,9895	0,19

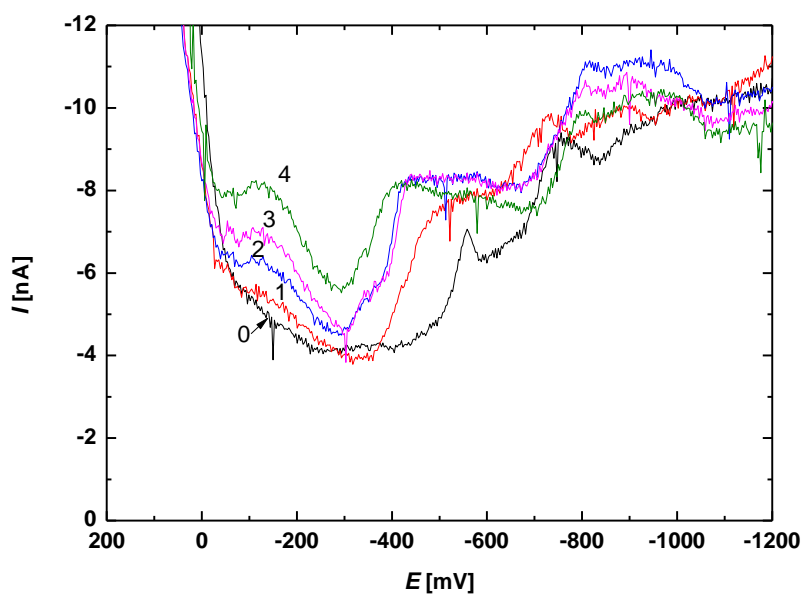
V prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 9,0$ ) – deionizovaná voda (1:9) byly naměřeny kalibrační závislosti koncentrace PETN v rozmezích  $1-10 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a  $0,4-1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Naměřené voltamogramy při různé koncentraci PETN jsou zobrazeny na obr. 3.26 (pro  $1-10 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  s vyhodnocením na obr. 3.27) a obr. 3.28 (pro  $0,4-1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  s vyhodnocením na obr. 3.29). Mez stanovitelnosti a parametry získaných kalibračních přímek jsou shrnuty v Tab. 3.8.



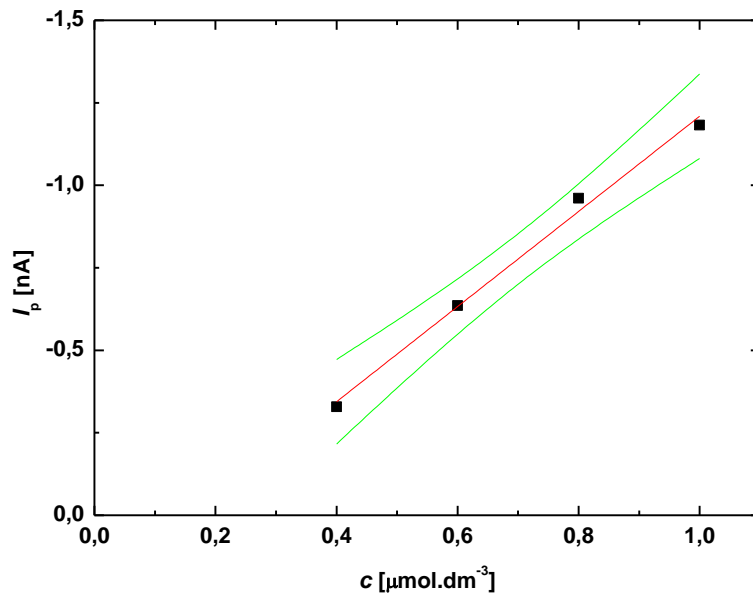
**Obr. 3.26** Voltamogramy PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}_p = 9,0$ ) – deionizovaná voda (1:9) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ): 0 (0), 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6)



**Obr. 3.27** Závislost hodnot  $I_p$  prvního píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 9,0$ ) – deionizovaná voda (1:9). Konfidenční pásy sestaveny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$



**Obr. 3.28** Voltamogramy PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 9,0$ ) – deionizovaná voda (1:9) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ): 0 (0); 0,4 (1); 0,6 (2); 0,8 (3); 1,0 (4)

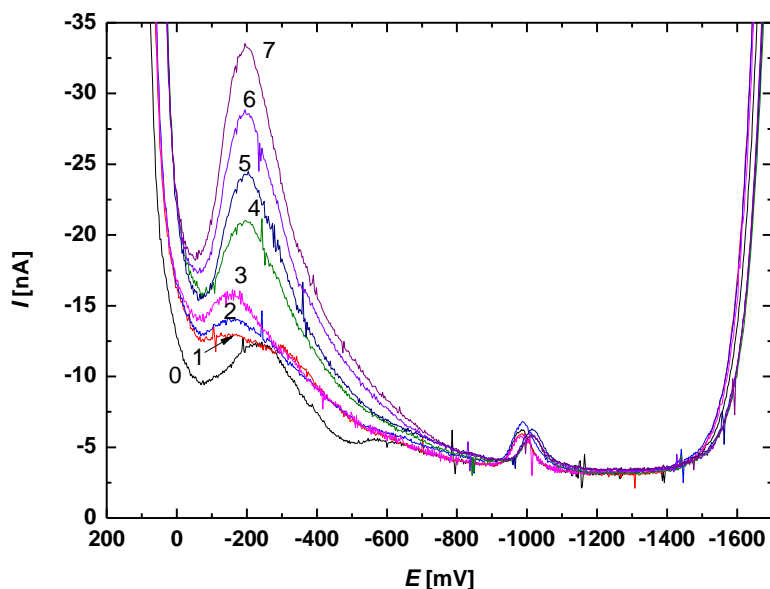


**Obr. 3.29** Závislost hodnot  $I_p$  prvního píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 9,0$ ) – deionizovaná voda (1:9). Konfidenční pásy sestaveny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

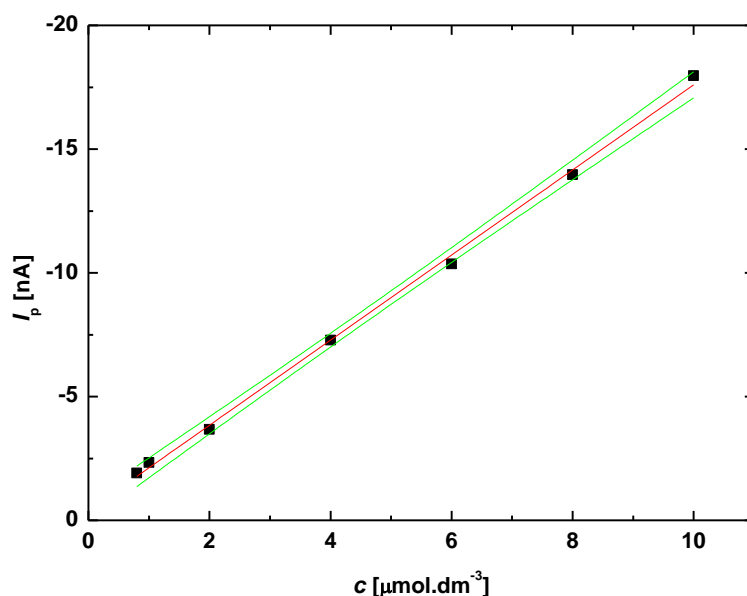
**Tab. 3.8** Parametry kalibračních přímk a dosažené meze stanovitelnosti ( $L_Q$ ) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^p = 9,0$ ) – deionizovaná voda (1:9).

Pík	Koncentrace [mol·dm <sup>-3</sup> ]	Směrnice [mA·dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [μmol·dm <sup>-3</sup> ]
1.	$(0,1-10) \cdot 10^{-6}$	$-1,442 \pm 0,080$	$0,23 \pm 0,06$	-0,9954	0,17
	$(1-10) \cdot 10^{-6}$	$-1,416 \pm 0,062$	$0,13 \pm 0,37$	-0,9952	—

V prostředí borátový pufr ( $\text{pH}^p = 9,0$ ) – pitná voda (1:9) byly naměřeny kalibrační závislosti koncentrace PETN v rozmezích  $0,8-10 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Naměřené voltamogramy při různé koncentraci PETN jsou zobrazeny na obr. 3.30 (pro  $0,8-10 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  s vyhodnocením na obr. 3.31) Body o nižší koncentraci již nešly vyhodnotit. Mez stanovitelnosti a parametry získané kalibrační přímky jsou shrnuty v Tab. 3.9.



**Obr. 3.30** Voltamogramy PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí borátový pufr ( $\text{pH}^p = 9,0$ ) – pitná voda (1:9) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ): 0 (0); 0,8 (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4), 6 (5), 8 (6) a 10 (7)



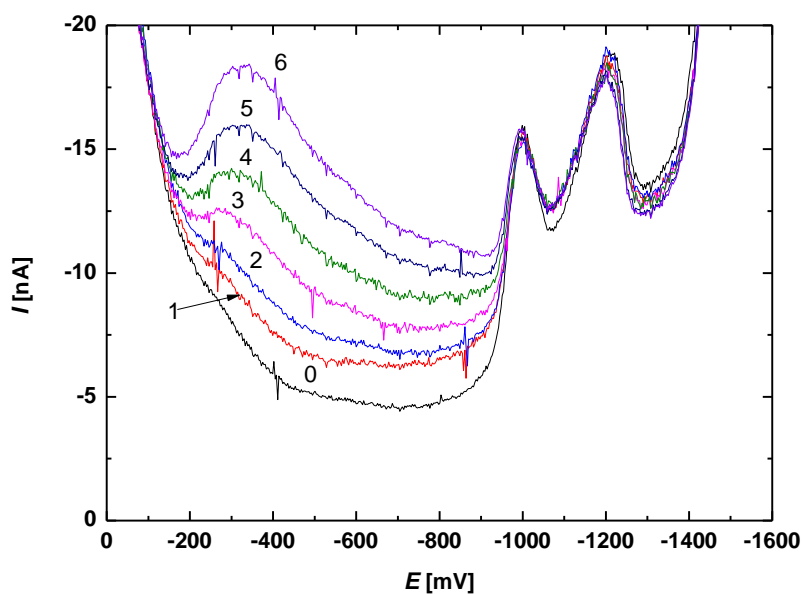
**Obr. 3.31** Závislost hodnot  $I_p$  píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí borátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 9,0$ ) – pitná voda (1:9). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

**Tab. 3.9** Parametry kalibrační přímky a dosažená mez stanovitelnosti ( $L_Q$ ) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí borátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 9,0$ ) – pitná voda (1:9)

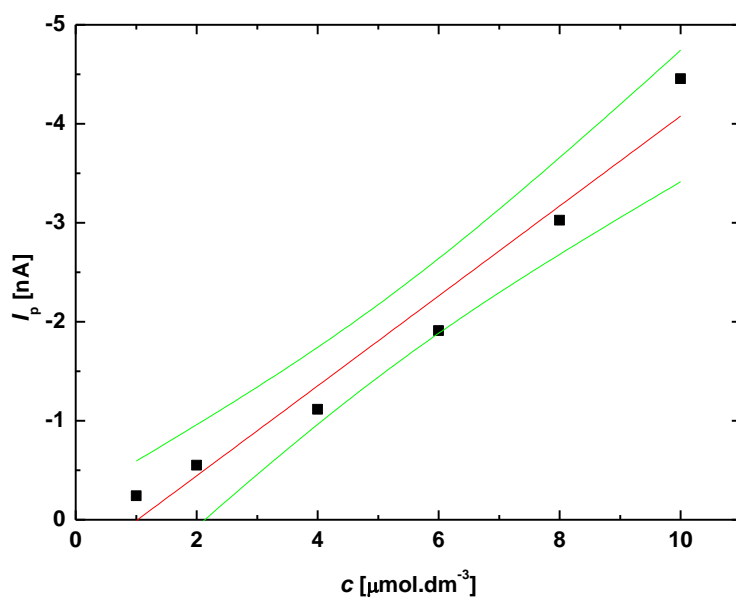
Koncentrace [mol·dm <sup>-3</sup> ]	Směrnice [mA·dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [μmol·dm <sup>-3</sup> ]
$(0,8-10) \cdot 10^{-6}$	$-1,719 \pm 0,032$	$0,40 \pm 0,18$	-0,9989	0,37

V prostředí borátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 9,0$ ) – říční voda (1:9) byly naměřeny kalibrační závislosti koncentrace PETN v rozmezích 1-10  $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Příslušné DP voltamogramy jsou zobrazeny na obr. 3.32 (pro 1-10  $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a vyhodnoceny na obr. 3.33). Závislost proudu na koncentraci není lineární. Při použití lineárního proložení bodů, jsou body vzdáleny od přímky. Parametry získané kalibrační přímky jsou uvedeny v Tab. 3.10.





**Obr. 3.32** Voltamogramy měřené technikou DPV na HMDE v prostředí borátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 9,0$ ) – říční voda (1:9) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ): 0 (0), 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6)



**Obr. 3.33** Závislost hodnot  $I_p$  píku (■) na koncentraci PETN měřené technikou DPV na HMDE v prostředí borátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 9,0$ ) – říční voda (1:9). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

**Tab. 3.10** Parametry kalibrační přímky a dosažená mez stanovitelnosti ( $L_Q$ ) při stanovení PETN technikou DPV na HMDE v prostředí borátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 9,0$ ) – říční voda (1:9).

Koncentrace [mol·dm <sup>-3</sup> ]	Směrnice [mA·dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [μmol·dm <sup>-3</sup> ]
(1-10)·10 <sup>-6</sup>	-0,454±0,041	-0,46±0,25	-0,9798	0,59

## 4. VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ PETN NA m-AgSAE

### 4.1 Reprodukovatelnost amalgamace

Reprodukovatelnost amalgamace m-AgSAE typu UM $\mu$ E (ozn. 207 11 b; výrobce Eco-Trend Plus, Praha, ČR.) byla provedena v jeden den následujícím způsobem: nejprve byl povrch elektrody upraven podle postupu popsanému v kapitole 2.3.2. Poté byl nalit do voltametrické nádoby roztok vzniklý smícháním 4-NF ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a fosfátového pufru ( $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) o  $\text{pH}^{\text{p}} = 7$  v poměru 1:9 a celkovém objemu  $10 \text{ cm}^3$ . Roztok byl probubláván 5 minut dusíkem. Poté bylo technikou DPV na m-AgSAE zaznamenáno 10 křivek s regenerací. Regenerační potenciály byly  $E_{\text{in}} = 0 \text{ mV}$  a  $E_{\text{fin}} = -1450 \text{ mV}$ . Poté byl z elektrody odstraněn meniskus a celý postup se opakoval ještě 9 $\times$ .

Ze všech deseti měření na jednom menisku byl vypočten medián, průměr, směrodatná odchylka (*SD*) a relativní směrodatná odchylka (*RSD*). Hodnoty proudů píku jsou uvedeny v tabulce Tab. 4.1 a Tab. 4.2. Hodnoty potenciálů pík a jejich statistické vyhodnocení jsou uvedeny v tabulkách Tab. 4.3 a Tab. 4.4.

Voltamogramy průměrných pík každého menisku jsou uvedeny na Obr. 4.1. Závislost medianu  $I_{\text{p}}$  a  $E_{\text{p}}$  na pořadí menisku je zobrazena na Obr. 4.2, resp. Obr. 4.3.

Relativní směrodatná odchylka proudu všech 100 měření je 21 % a potenciálu 5,2 %.

**Tab. 4.1:** Závislost potenciálu píku 4-NF na pořadí měření a menisku měřeném v prostředí fosfátový pufr – 4-NF měřená technikou DPV na m-AgSAE. Pro menisky č. 1 až č. 5

Č. MĚŘENÍ	MENISKY				
	1	2	3	4	5
1	-131,70	-194,20	-190,10	-187,60	-148,30
2	-122,00	-193,10	-176,30	-181,50	-163,80
3	-123,10	-199,40	-176,40	-181,10	-167,30
4	-127,20	-189,50	-173,30	-173,70	-168,40
5	-125,20	-184,00	-169,40	-230,10	-159,40
6	-123,50	-173,70	-209,80	-218,50	-204,30
7	-118,40	-171,20	-200,20	-196,30	-161,40
8	-114,70	-165,60	-196,10	-205,10	-169,90
9	-117,30	-166,80	-182,80	-181,70	-169,90
10	-112,80	-159,90	-186,70	-187,90	-178,30
<b>Median</b>	-122,55	-178,85	-184,75	-187,75	-167,85
<b>Průměr</b>	-121,59	-179,74	-186,11	-194,35	-169,10
<b>SD [nA]</b>	5,53	13,26	12,33	17,31	13,94
<b>RSD (%)</b>	4,51	7,41	6,67	9,22	8,30
<b>Min [nA]</b>	-131,70	-199,40	-209,80	-230,10	-204,30
<b>Max [nA]</b>	-112,80	-159,90	-169,40	-173,70	-148,30

**Tab. 4.2:** Závislost proudu píku 4-NF na pořadí měření a menisku měřeném v prostředí fosfátový pufr – 4-NF měřená technikou DPV na m-AgSAE. Pro menisky č. 6 až č. 10

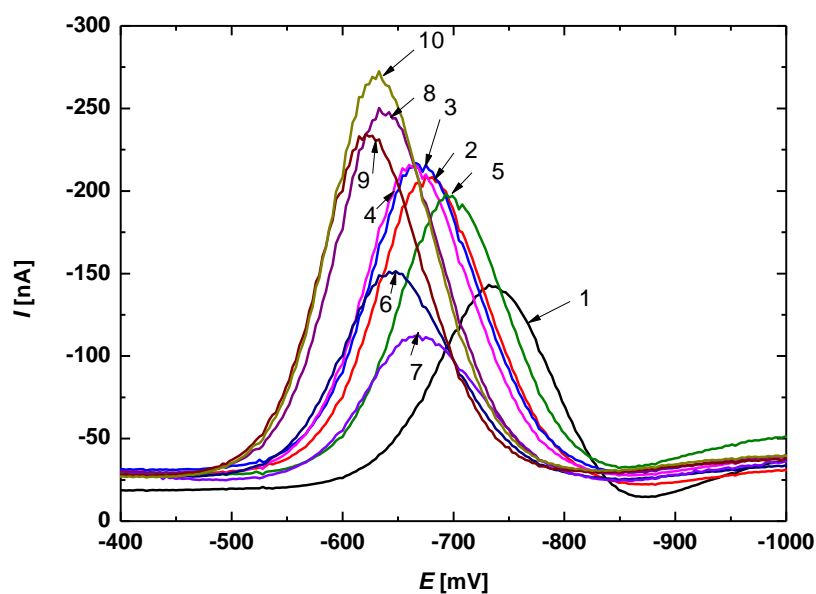
Č. MĚŘENÍ	MENISKY				
	6	7	8	9	10
1	-152,30	-161,10	-232,40	-212,40	-264,30
2	-148,40	-157,30	-227,80	-211,00	-239,20
3	-139,70	-156,10	-222,90	-200,70	-244,00
4	-134,20	-200,10	-220,80	-207,60	-245,30
5	-128,20	-193,50	-209,40	-205,50	-239,80
6	-125,30	-175,70	-213,00	-205,10	-230,50
7	-127,40	-176,20	-214,70	-202,10	-220,90
8	-119,00	-175,00	-206,00	-200,50	-272,30
9	-108,90	-166,30	-243,10	-241,50	-246,70
10	-160,90	-162,70	-231,50	-232,40	-252,70
<b>Median</b>	-131,20	-170,65	-221,85	-206,55	-244,65
<b>Průměr</b>	-134,43	-172,40	-222,16	-211,88	-245,57
<b>SD [nA]</b>	15,18	14,13	11,08	13,25	14,25
<b>RSD (%)</b>	11,57	8,28	5,00	6,41	5,82
<b>Min [nA]</b>	-160,90	-200,10	-243,10	-241,50	-272,30
<b>Max [nA]</b>	-108,90	-156,10	-206,00	-200,50	-220,90

**Tab. 4.3:** Závislost potenciálu píku 4-NF na pořadí měření a menisku měřeném v prostředí fosfátový pufr – 4-NF měřená technikou DPV na m-AgSAE. Pro menisky č. 1 až č. 5

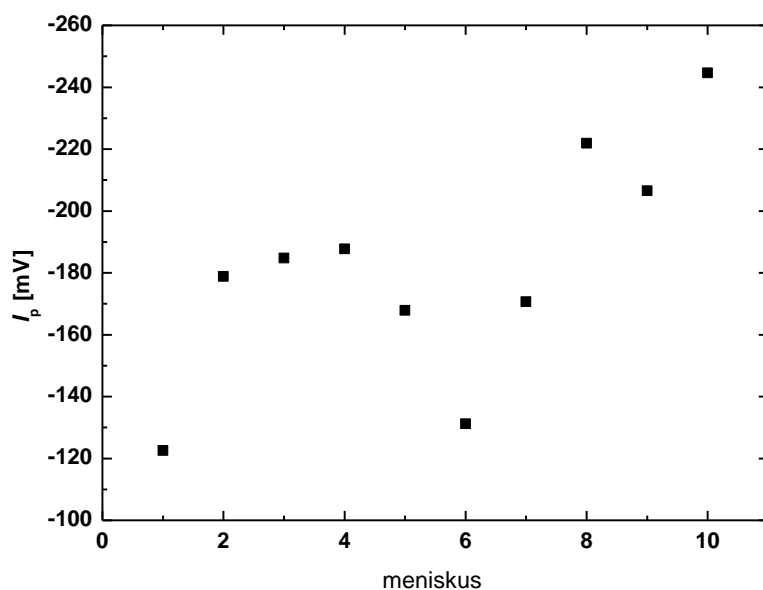
Č. MĚŘENÍ	MENISKY				
	1	2	3	4	5
1	727	674	649	666	708
2	733	676	661	660	698
3	733	676	665	654	692
4	733	676	676	654	692
5	732	676	676	654	692
6	738	681	666	654	686
7	738	681	666	654	686
8	738	682	666	654	680
9	747	688	666	661	674
10	753	687	666	661	665
<b>Median [nA]</b>	736	679	666	654	689
<b>Průměr [nA]</b>	737	680	666	657	687
<b>SD [nA]</b>	7,29	4,67	7,17	4,19	11,58
<b>RSD(%)</b>	0,99	0,69	1,08	0,64	1,68
<b>Min [nA]</b>	727	674	649	654	665
<b>Max [nA]</b>	753	688	676	666	708

**Tab. 4.4:** Závislost potenciálu píku 4-NF na pořadí měření a menisku měřeném v prostředí fosfátový pufr – 4-NF měřená technikou DPV na m-AgSAE. Pro menisky č. 6 až č. 10

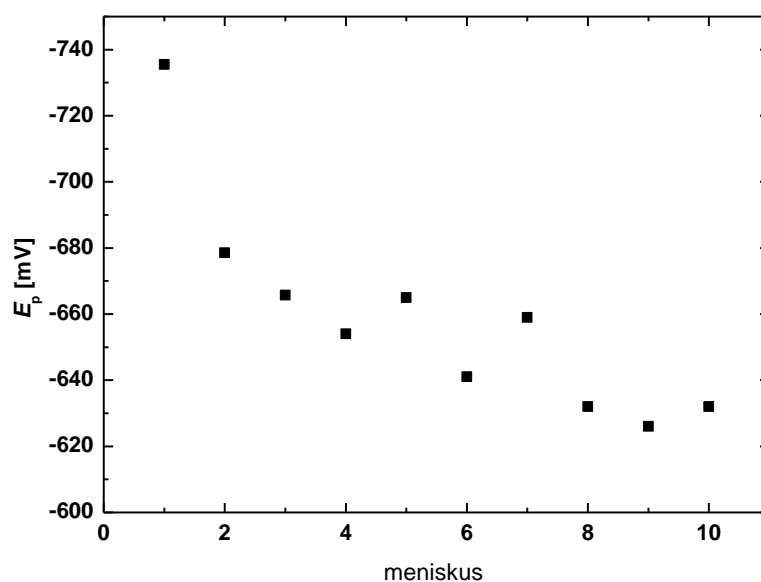
Č. MĚŘENÍ	MENISKY				
	6	7	8	9	10
1	632	665	632	593	602
2	632	659	632	593	632
3	632	659	632	614	632
4	641	659	632	614	632
5	641	659	632	620	632
6	647	659	632	632	632
7	641	659	632	632	632
8	647	665	632	632	632
9	653	665	632	632	632
10	632	665	632	632	632
<b>Median [nA]</b>	641	659	632	626	632
<b>Průměr [nA]</b>	640	661	632	619	629
<b>SD [nA]</b>	7,25	2,94	0,00	14,99	9,00
<b>RSD (%)</b>	1,13	0,45	0,00	2,39	1,42
<b>Min [nA]</b>	632	659	632	593	602
<b>Max [nA]</b>	653	665	632	632	632



**Obr. 4.1** Voltamogramy 4NF ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředích fosfátový pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 2,0$ ) – deionizovaná voda (9:1). Čísly 1 - 10 jsou označeny křivky po jedné z každého menisku.



**Obr. 4.2** Závislost hodnot  $I_p$  píku 4-NF ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pořadí menisku měřená technikou DPV na m-AgSAE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^P = 7,0$ ) – deionizovaná voda(9:1)



**Obr. 4.3** Závislost hodnot  $E_p$  píku 4-NF ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pořadí menisku měřená technikou DPV na m-AgSAE v prostředí fosfátový pufr ( $\text{pH}^P = 7,0$ ) – deionizovaná voda(9:1)

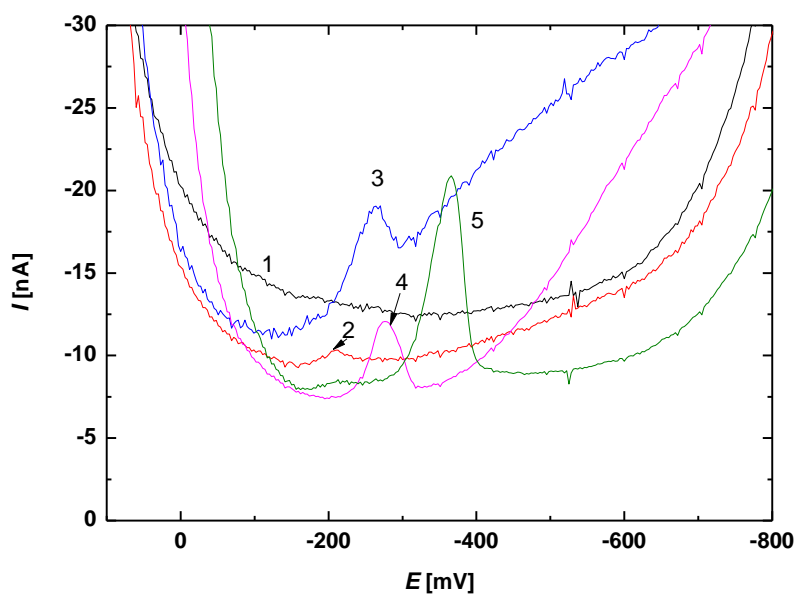
## 4.2 Vliv pH a obsahu methanolu

Bylo sledováno voltametrické chování PETN při změně pH a obsahu methanolu pomocí DPV na pracovní HMDE v prostředích methanol – BR pufr. Sledována byla pH v rozmezí 2,0 - 12,0 a zásadité složky BR pufru. Obsah methanolu byl sledován v rozmezí 10 – 90 obj. %. Při všech měřeních byla koncentrace zkoumané látky (PETN)  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . PETN poskytuje u většiny viditelný signál ve formě jednoho či dvou dobře vyvinutých píků.

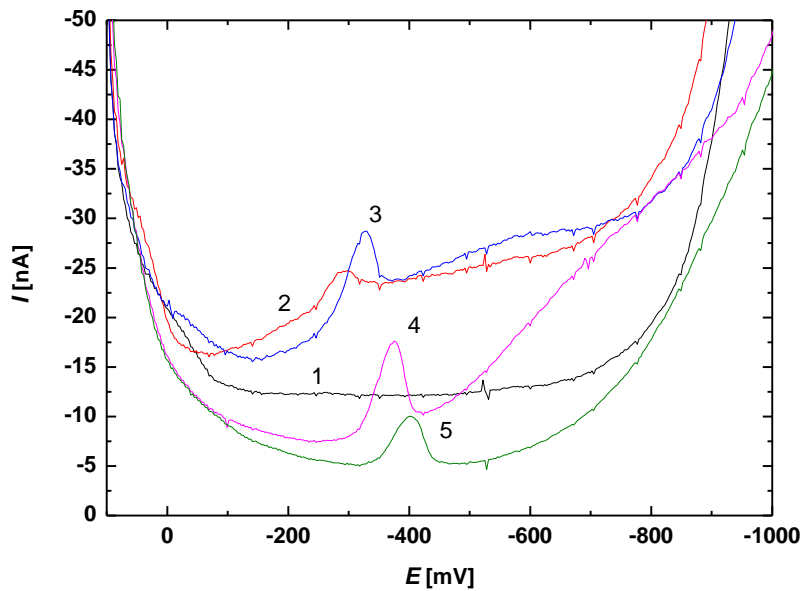
Tyto píky odpovídají redukci nitroskupin přítomných ve struktuře PETN. Naměřené voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) při různých  $\text{pH}^{\text{p}}$  jsou zobrazeny na obr. 4.4 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 2$ ), 4.5 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 3$ ), 4.6 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 4$ ), 4.7 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 5$ ), 4.8 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 6$ ), 4.9 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 7$ ), 4.10 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 8$ ), 4.11 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 9$ ), 4.12 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 10$ ), 4.13 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 11$ ), 4.14 ( $\text{pH}^{\text{p}} = 12$ ) a 4.15 (zásaditá složka BR pufru). Regenerační potenciály  $E_{\text{in}}$  a  $E_{\text{fin}}$  pro všechna  $\text{pH}^{\text{p}}$  a obsahy methanolu jsou uvedeny v tabulce 4.5, je-li uveden znak „/“ znamená to, že nejlepší odezva byla bez použití regenerace. Experimentálně zjištěné hodnoty  $E_{\text{p}}$  respektive  $I_{\text{p}}$  nejlepšího píku jsou zobrazeny v Tab. 4.6 a 4.7. Závislost  $E_{\text{p}}$  respektive  $I_{\text{p}}$  na  $\text{pH}^{\text{p}}$  je pak uvedena na obr. 4.8 a 4.9.

**Tab 4.5** Závislost regeneračních potenciálů  $E_{\text{in}}$  a  $E_{\text{fin}}$  na  $\text{pH}^{\text{p}}$  a obsahu methanolu v prostředí BR pufr – methanol měřená technikou DPV na m-AgSAE

$\text{pH}^{\text{p}}$	Obsah methanolu [obj. %]									
	10		30		50		70		90	
	$E_{\text{in}}$	$E_{\text{fin}}$	$E_{\text{in}}$	$E_{\text{fin}}$	$E_{\text{in}}$	$E_{\text{fin}}$	$E_{\text{in}}$	$E_{\text{fin}}$	$E_{\text{in}}$	$E_{\text{fin}}$
2	-100	-850	-200	-950	0	-1150	-200	-1100	-100	-1400
3	-200	-950	0	-1200	0	-1250	/	/	-100	-1400
4	0	-1200	-100	-1300	/	/	-300	-500	0	-800
5	0	-1200	-100	-1000	0	-1400	-400	-1250	-150	-1600
6	-200	-1100	/	/	0	-1500	0	-1500	/	/
7	-100	-1150	-200	-1200	-150	-1250	0	-1500	0	-1700
8	0	-1500	0	-1500	0	-1500	0	-1500	0	-1700
9	0	-1400	0	-1400	-150	-1350	0	-1600	0	-1600
10	0	-1700	0	-1700	-50	-1700	-600	-1400	-600	-1700
11	-50	-1800	0	-1800	-1000	-1750	-100	-1700	-100	-1600
12	-200	-400	-200	-1700	-800	-1700	-100	-1800	-100	-1800
ZE	-200	-1600	/	/	/	/	-400	-1700	-200	-1600

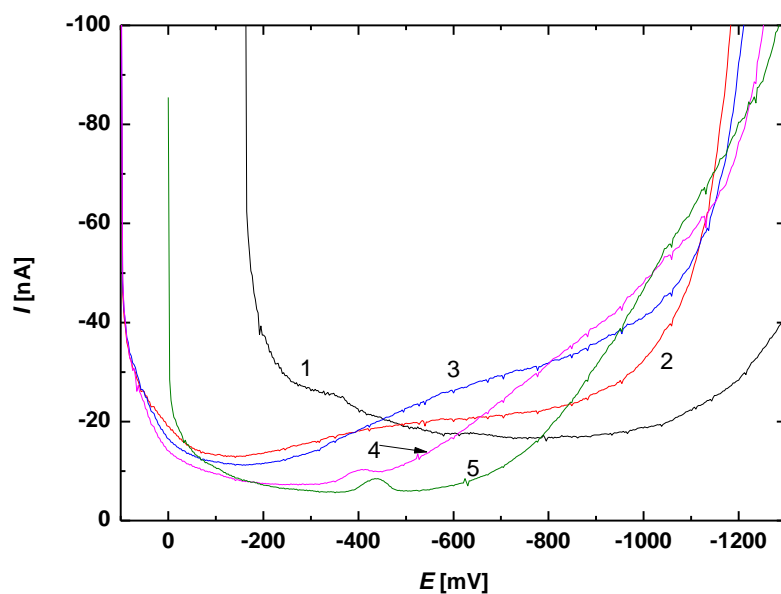


**Obr. 4.4** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol – BR pufr o  $\text{pH}^{\text{p}} 2,0$  o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)

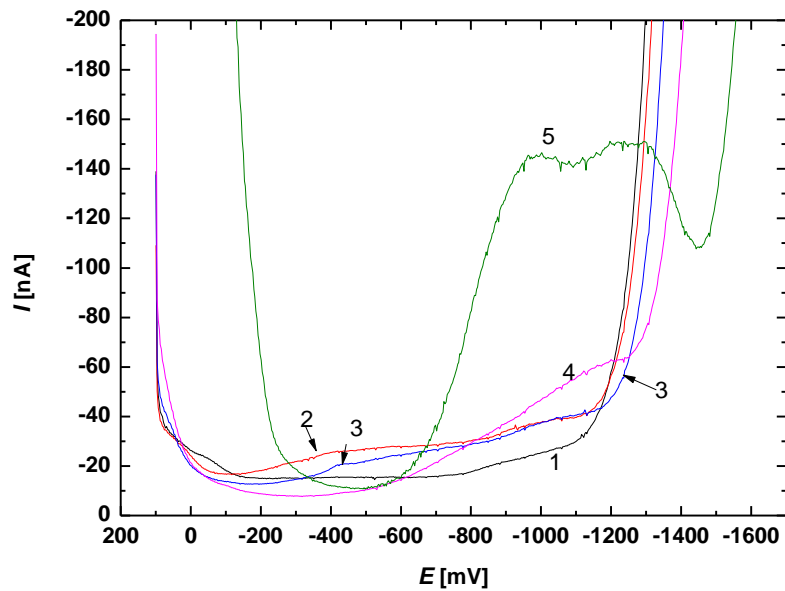


**Obr. 4.5** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol – BR pufr o  $\text{pH}^{\text{p}} 3,0$  o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)

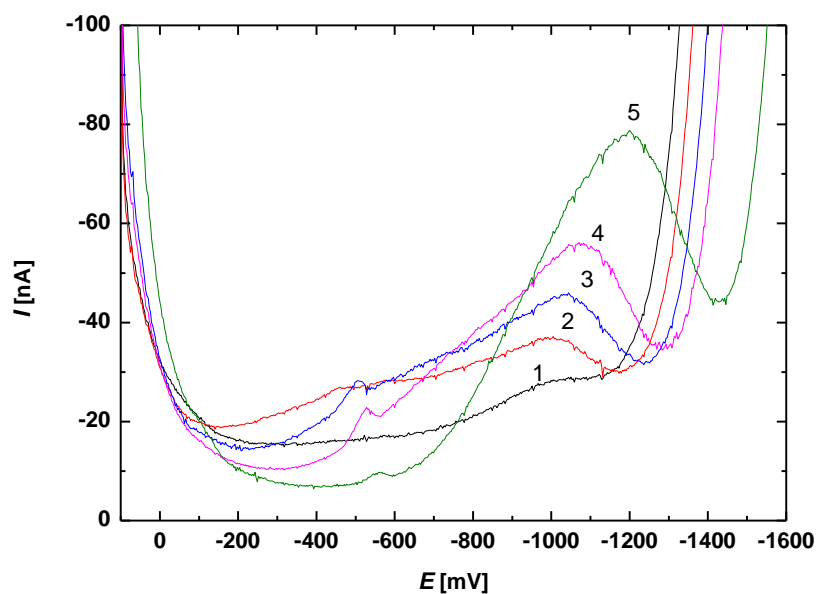




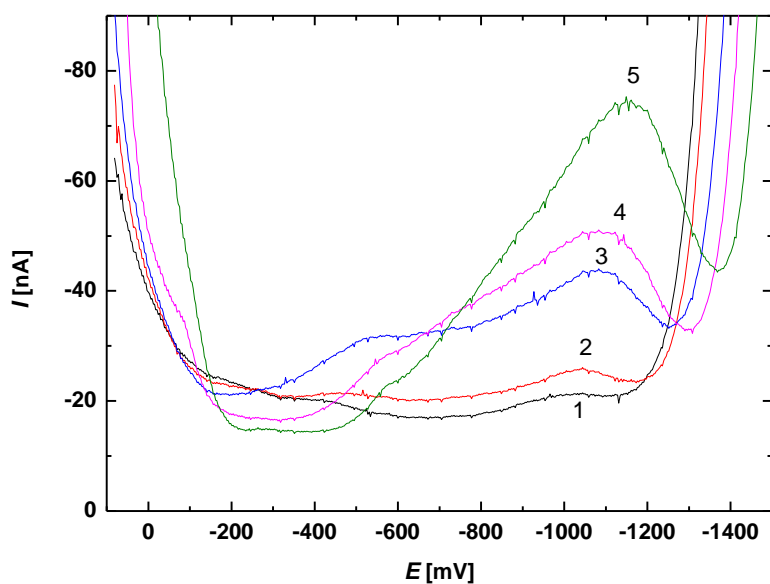
**Obr. 4.6** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol – BR pufr o  $\text{pH}^{\text{p}} 4,0$  o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)



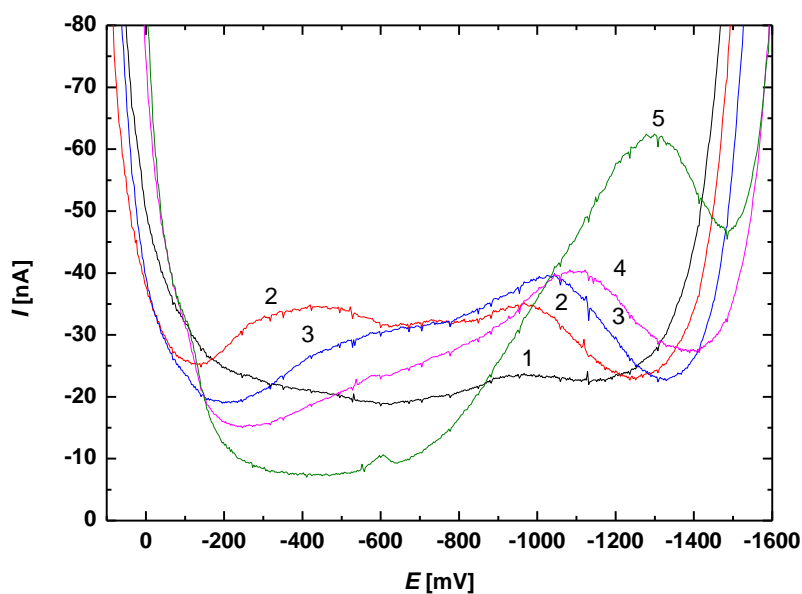
**Obr. 4.7** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol – BR pufr o  $\text{pH}^{\text{p}} 5,0$  o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)



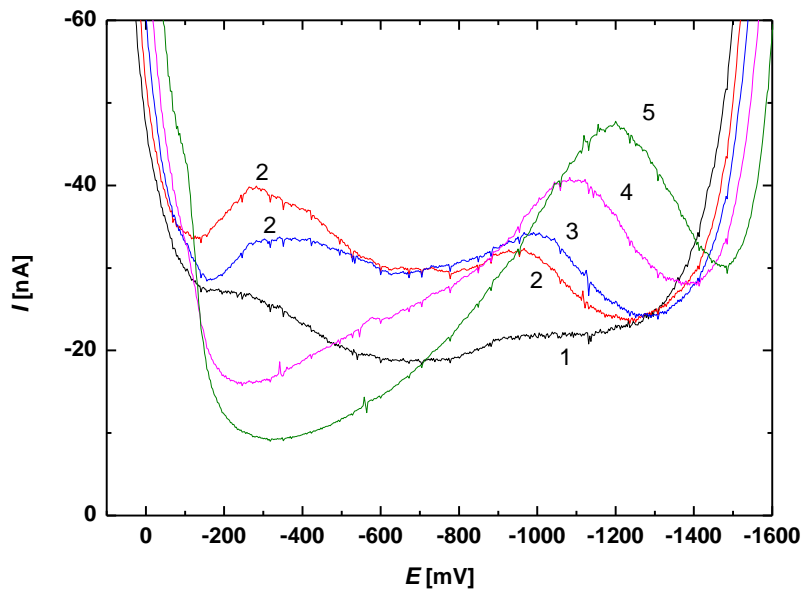
**Obr. 4.8** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol – BR pufr o pH<sup>p</sup> 6,0 o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)



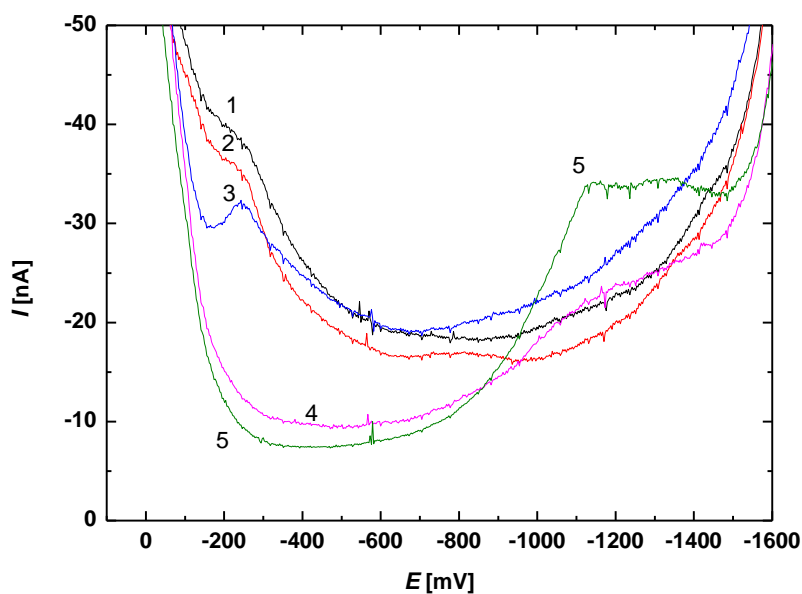
**Obr. 4.9** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol – BR pufr o pH<sup>p</sup> 7,0 o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)



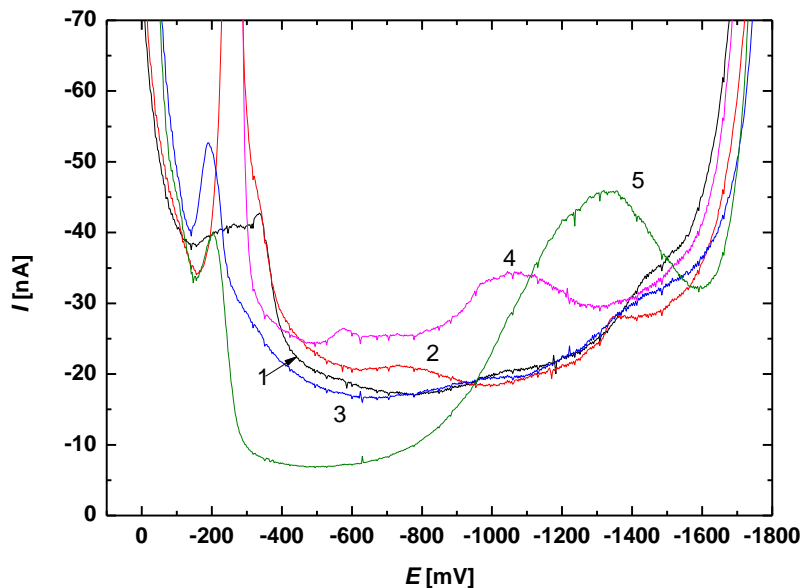
**Obr. 4.10** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol – BR pufr o pH<sup>p</sup> 8,0 o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)



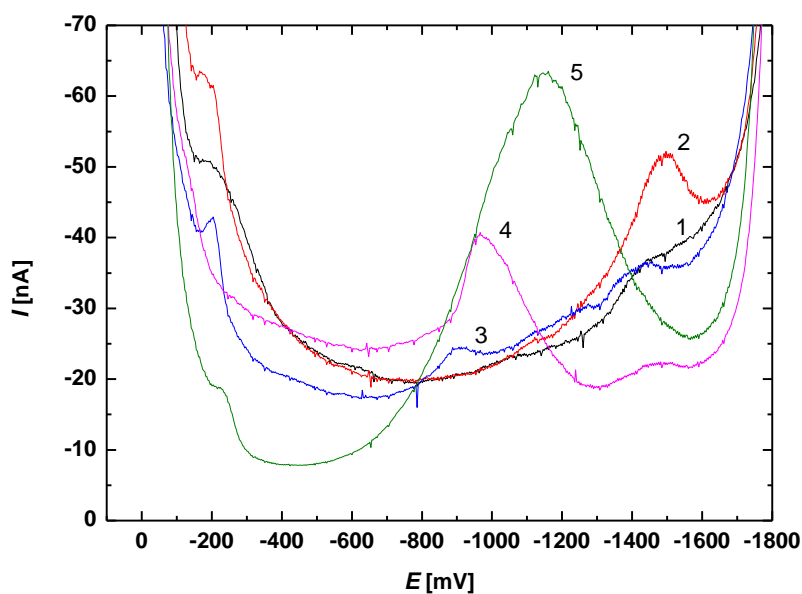
**Obr. 4.11** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol – BR pufr o pH<sup>p</sup> 9,0 o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)



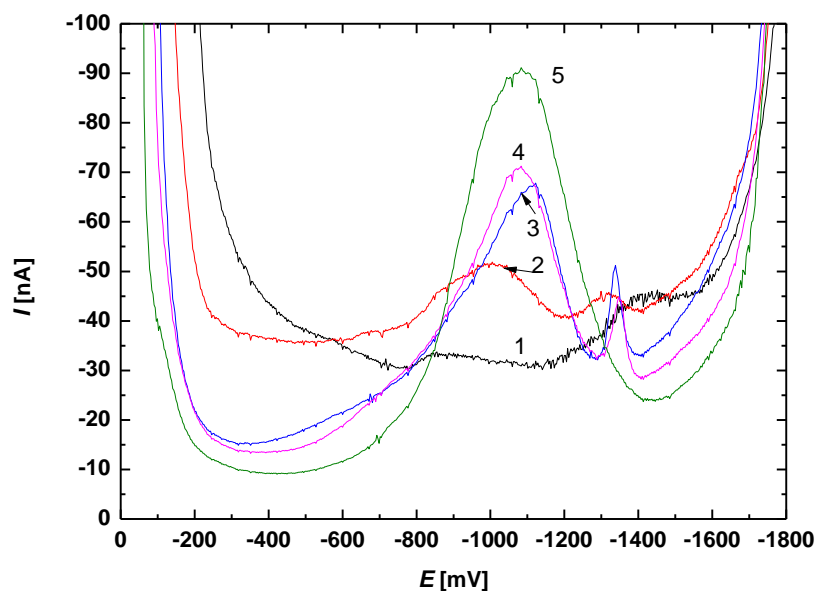
**Obr. 4.12** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol – BR pufr o  $\text{pH}^{\text{p}} 10,0$  o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)



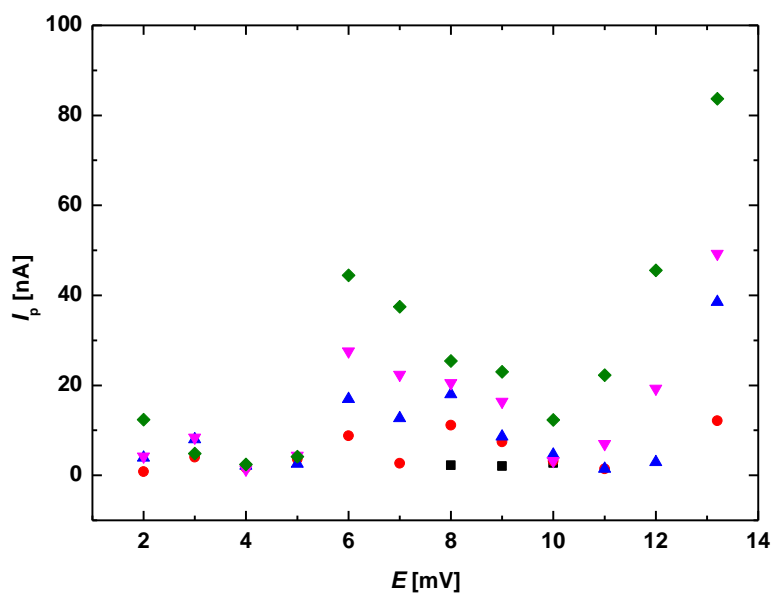
**Obr. 4.13** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol – BR pufr o  $\text{pH}^{\text{p}} 11,0$  o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)



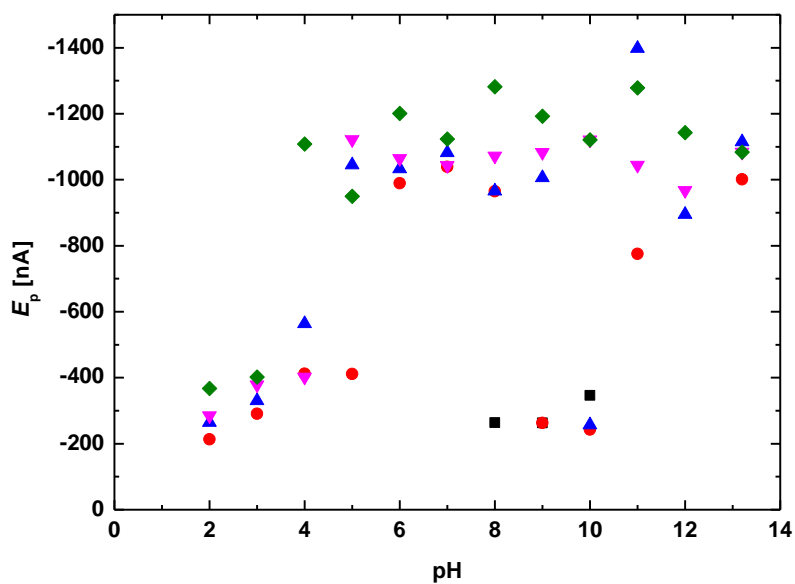
**Obr. 4.14** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol – BR pufr o pH<sup>p</sup> 12,0 o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)



**Obr. 4.15** Voltamogramy PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol – zásaditá složka BR pufru o obsahu methanolu: 10 % (1), 30 % (2), 50 % (3), 70 % (4) a 90 % (5)



**Obr. 4.16** Závislost hodnot  $I_p$  píku PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na  $\text{pH}^{\text{p}}$  měřená technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol - BR pufr o obsahu methanolu (obj. %): 10 (■); 30 (●); 50 (▲); 70 (▼) a 90 (◆)



**Obr. 4.17** Závislost hodnot  $E_p$  píku PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na  $\text{pH}^{\text{p}}$  měřená technikou DPV na m-AgSAE v prostředích methanol - BR pufr o obsahu methanolu (obj. %): 10 (■); 30 (●); 50 (▲); 70 (▼) a 90 (◆)

**Tab. 4.6** Experimentálně zjištěné hodnoty  $E_p$  PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v závislosti na  $\text{pH}^p$  a obsahu methanolu měřená technikou DPV na m-AgSAE v prostředí methanol – BR pufr

		Obsah methanolu (obj. %)				
		10	30	50	70	90
$\text{pH}^p$	2	X	-0,8	-3,93	-4,22	-12,4
	3	X	-4,03	-7,972	-8,42	-4,814
	4	X	-1,652	-2,112	-1,296	-2,425
	5	X	-3,603	-2,54	-4,408	-4,180
	6	X	-8,777	-16,93	-27,58	-44,42
	7	X	-2,678	-12,67	-22,41	-37,47
	8	-2,229	-11,15	-17,99	-20,54	-25,41
	9	-2,049	-7,4	-8,614	-16,38	-23,01
	10	-2,732	-3,178	-4,61	-3,22	-12,3
	11	X	-1,442	-1,446	-7,014	-22,26
	12	X	X	-2,928	-19,28	-45,56
	13,2	X	12,15	38,52	49,25	83,70

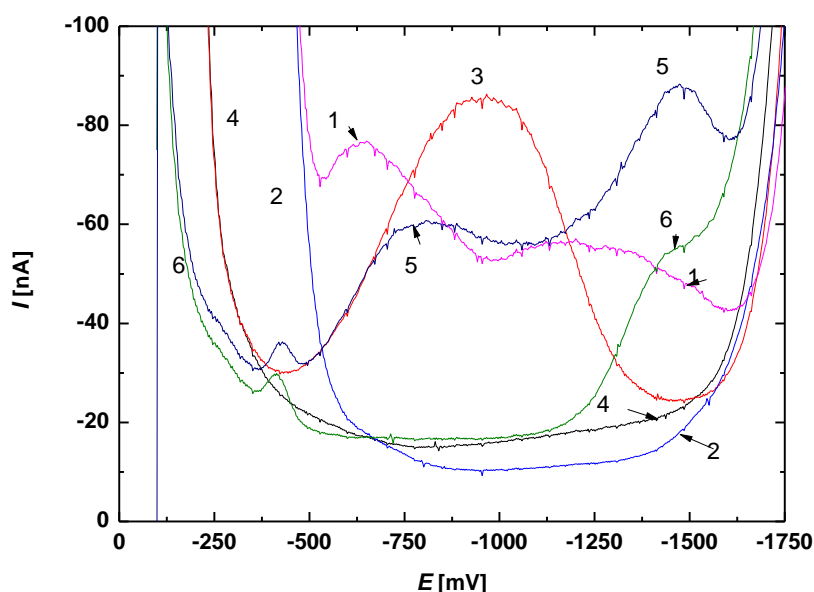
**Tab. 4.7** Experimentálně zjištěné hodnoty  $E_p$  PETN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v závislosti na  $\text{pH}^p$  a obsahu methanolu měřená technikou DPV na m-AgSAE v prostředí methanol – BR pufr

		Obsah methanolu (obj. %)				
		10	30	50	70	90
$\text{pH}^p$	2	X	-213	-265	-285	-367
	3	X	-291	-330	-378	-402
	4	X	-412	-564	-402	-1108
	5	X	-989	-1033	-1064	-1201
	6	X	-1039	-1082	-1043	-1123
	7	X	-965	-966	-1072	-1282
	8	-264	-263	-1006	-1083	-1192
	9	-263	-243	-257	-1121	-1121
	10	-346	-775	-1398	-1044	-1278
	11	X	X	-895	-967	-1143
	12	X	-1001	-1115	-1084	-1084
	13,2	X	-213	-265	-285	-367

Z obr. 4.17 vyplývá, že se potenciál píku se posouvá se změnou  $\text{pH}$  k negativnějším hodnotám, od  $\text{pH}^p$  6 se mění jen nepatrně. Při  $\text{pH}^p$  6 dochází nejspíše ke změně mechanismu elektrochemické redukce PETN. PETN měl při měřeních technikou DPV na m-AgSAE potenciál redukce kolem -100 mV, tato hodnota je však na okraji okna, tudíž při 10% methanolu nelze najít vhodné prostředí pro stanovení PETN. Pro voltametrické studie se jako zajímavé jevílo prostředí  $\text{pH}^p$  6 a obsah methanolu 90%. V tomto prostředí byly poté měřeny koncentrační závislosti.

## 4.2 Nevodná prostředí

V dalším kroku bylo sledováno voltametrické chování PETN v prostředí s obsahem methanolu 100 %. Byly vybrány tři různé elektrolyty: TMAB ( $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), TBAI ( $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a TBAC ( $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Naměřené voltamogramy PETN ( $c = 1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) v těchto nevodných prostředích jsou zobrazeny na obr. 4.18. Experimentálně zjištěné hodnoty  $E_p$  a  $I_p$  jsou shrnuty v Tab. 4.8. Při voltametrických měřeních poskytoval TMAB o koncentraci  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  nejlepší výsledky, jelikož velikost píku  $I_p$  byla nejvyšší a zároveň tento pík byl nejlépe vyhodnotitelný.



**Obr. 4.18** Voltamogramy PETN ( $c = 1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a odpovídajících základních elektrolytů měřené technikou DPV na m-AgSAE v methanolických prostředích:  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  TMAI (1 a 2),  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  TMAB (3 a 4) a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  TBAC (5 a 6)

**Tab. 4.8** Závislost hodnot  $E_p$  a  $I_p$  na druhu základního elektrolytu při měření PETN ( $c = 1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) technikou DPV na m-AgSAE

Základní elektrolyt	$E_p$	$I_p$
	[mV]	[nA]
$0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TMAB	-967	-58,54
$0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TBAI	-653	-12,58
$0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TBAC	-744	-17,41

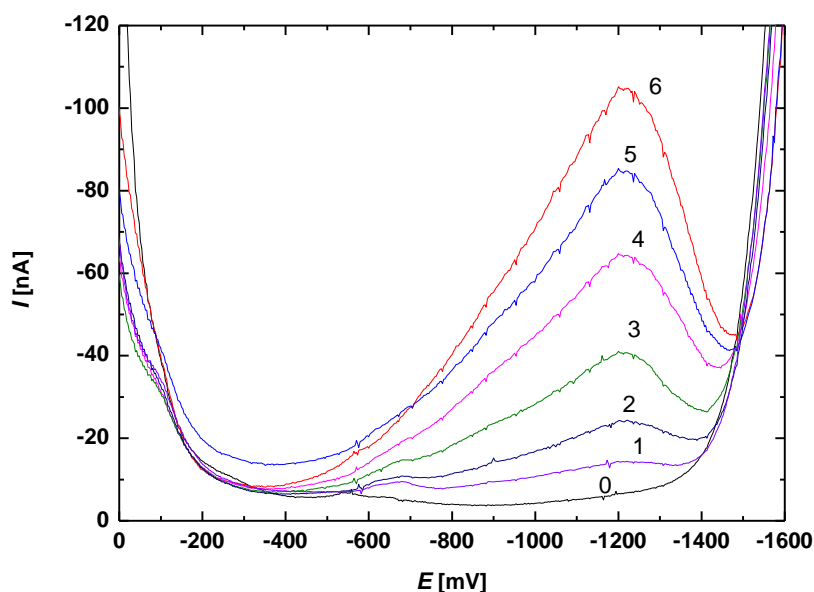


### 4.3 Koncentrační závislosti

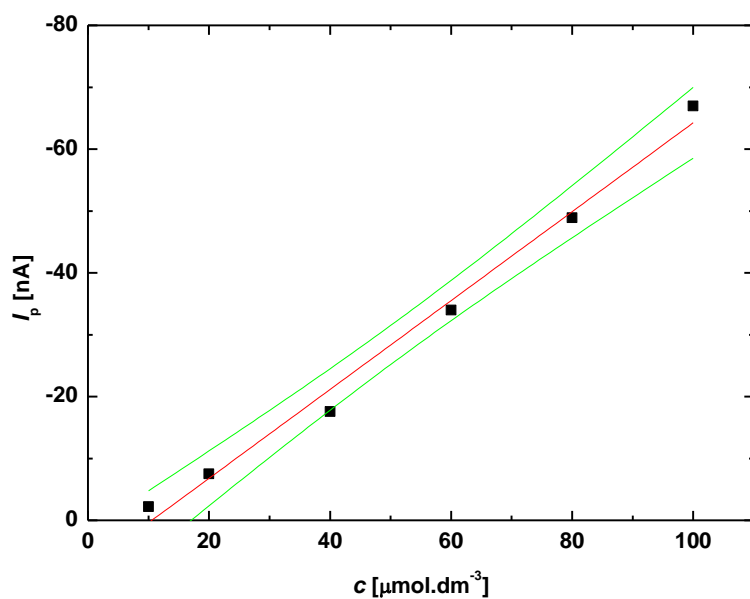
Koncentrační závislosti PETN byly měřeny technikou DPV na m-AgSAE ve dvou různých prostředích. Byla vybrána prostředí BR pufr – methanol (1:9) a 100% methanolickeý roztok TMAB ( $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Tato prostředí poskytovala nejlepší odezvu při optimalizaci podmínek měření technikou DPV na m-AgSAE.

Kalibrační závislosti byly měřeny v rozsahu  $1\text{--}100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , avšak vzhledem k limitu detekce se nepodařilo vyhodnotit píky v celém rozsahu.

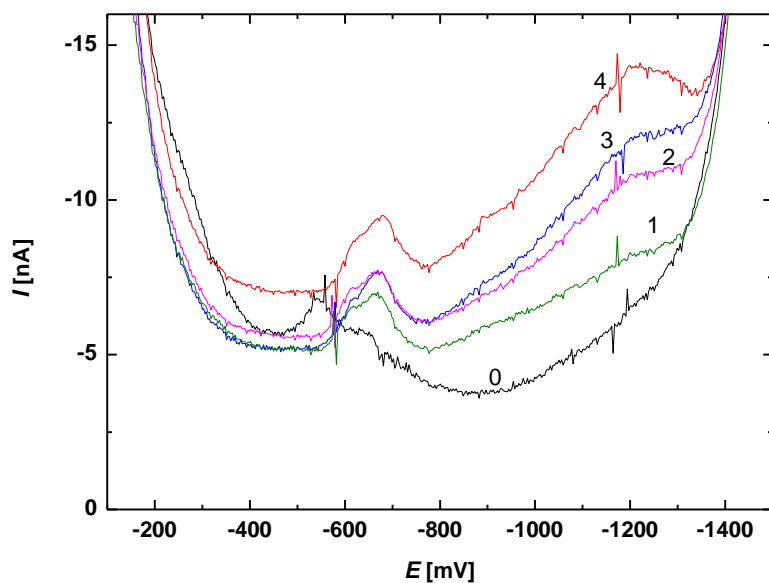
V prostředí BR pufr ( $\text{pH}^{\text{p}} = 6$ ) – methanol v poměru 1:9 byly naměřeny kalibrační závislosti PETN v koncentračních rozmezích  $4\text{--}100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Naměřené voltamogramy při různé koncentraci PETN jsou zobrazeny pro koncentrační rozmezí  $10\text{--}100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  na obr. 4.19 a vyhodnoceny na obr. 4.20, pro koncentrační rozmezí  $4\text{--}8 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  pak na obr. 4.21 a vyhodnoceny na obr. 4.22. Druhá kalibrační závislost je vyhodnocena nestandardně, jelikož závislost  $I_{\text{p}}$  na koncentraci má nelineární průběh (obr. 4.23). PETN poskytuje jeden dobře vyvinutý pík. Meze stanovitelnosti ( $L_{\text{Q}}$ ) a parametry kalibračních přímek jsou uvedeny v Tab. 4.9.



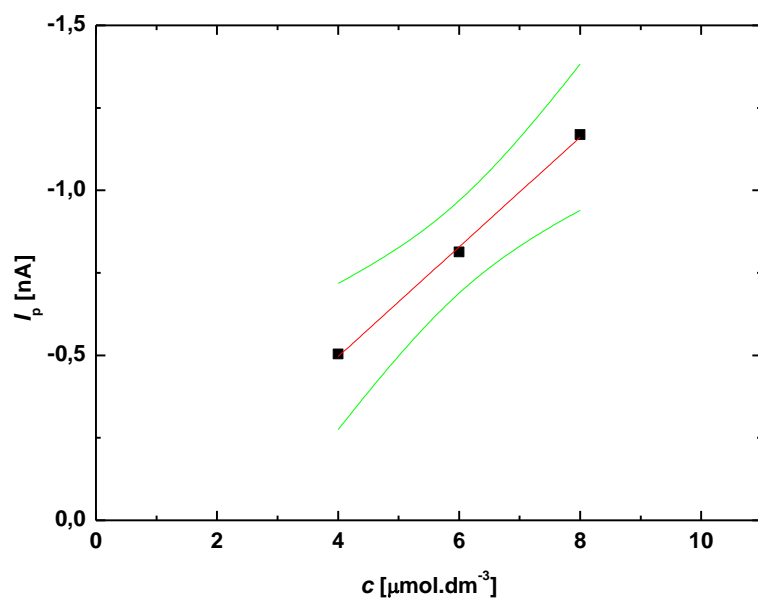
**Obr. 4.19** Voltamogramy měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředí methanol - BR-pufr o pH 6,0 (9:1) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ): 0 (0), 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) a 100 (6)



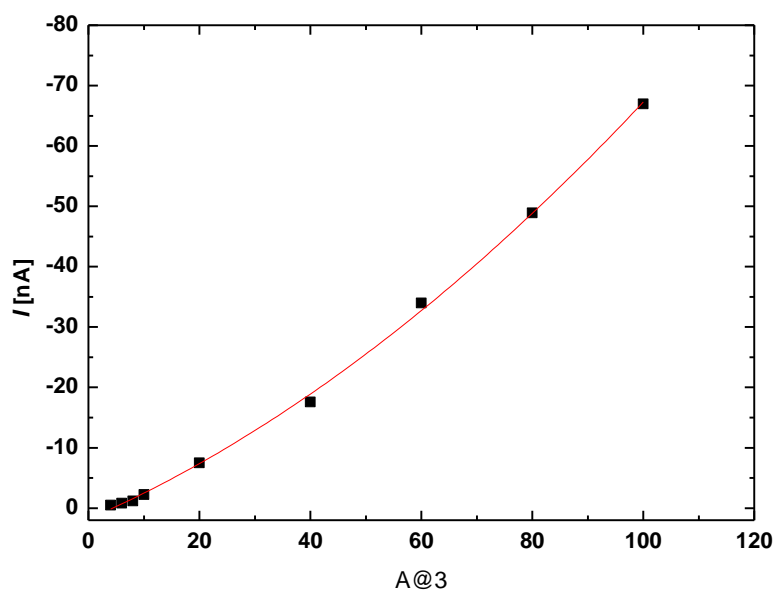
**Obr. 4.20** Závislost hodnot  $I_p$  na koncentraci PETN měřená technikou DPV na m-AgSAE v prostředí methanol – BR-pufr o pH<sup>p</sup> 6,0 (9:1). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$



**Obr. 4.21** Voltamogramy měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředí methanol – BR-pufr o pH 6,0 (9:1) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ): 0 (0), 4 (1), 6 (2), 8 (3), 10 (4)



**Obr. 4.22** Závislost hodnot  $I_p$  na koncentraci PETN měřená technikou DPV na m-AgSAE v prostředí methanol – BR-pufr o pH 6,0 (9:1). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$



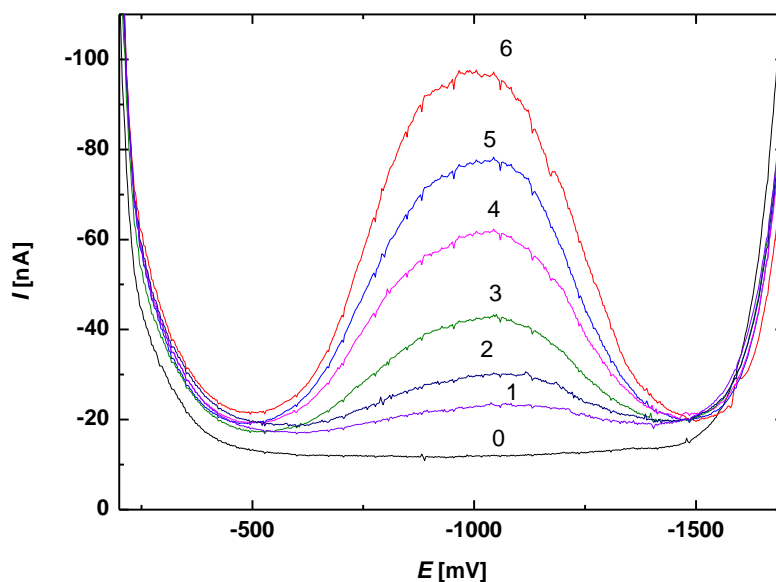
**Obr. 4.23** Závislost hodnot  $I_p$  na koncentraci PETN měřená technikou DPV na m-AgSAE v prostředí methanol – BR-pufr o pH 6,0 (9:1) proložená polynomem druhého stupně.

**Tab. 4.9**

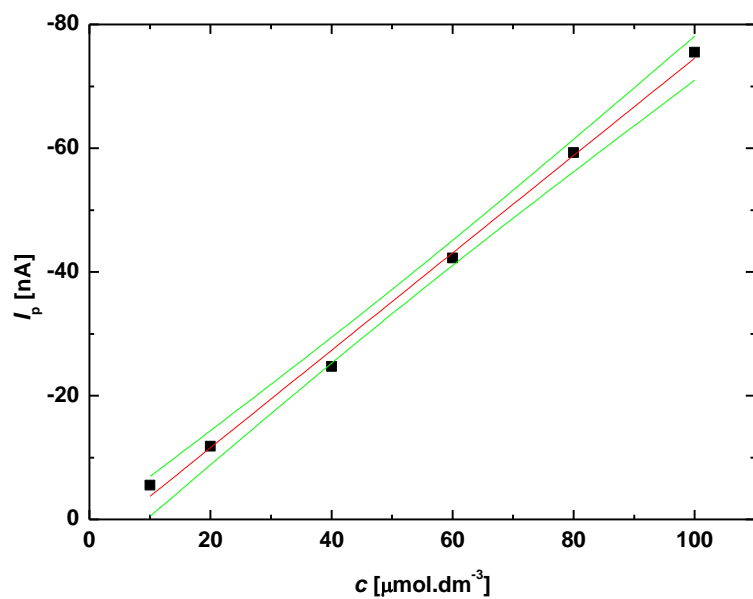
Parametry kalibračních přímk a dosažené meze stanovitelnosti ( $L_Q$ ) při stanovení PETN technikou DPV na m-AgSAE v prostředí BR pufr ( $\text{pH}^p = 6,0$ ) – methanol (1:9).

Koncentrace [mol·dm <sup>-3</sup> ]	Směrnice [mA·dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [μmol·dm <sup>-3</sup> ]
$(4-8) \cdot 10^{-6}$	$-1,663 \pm 0,068$	$0,17 \pm 0,04$	-0,9983	3,7
$(10-100) \cdot 10^{-6}$	$-7,185 \pm 0,036$	$-7,59 \pm 2,16$	-0,9939	—

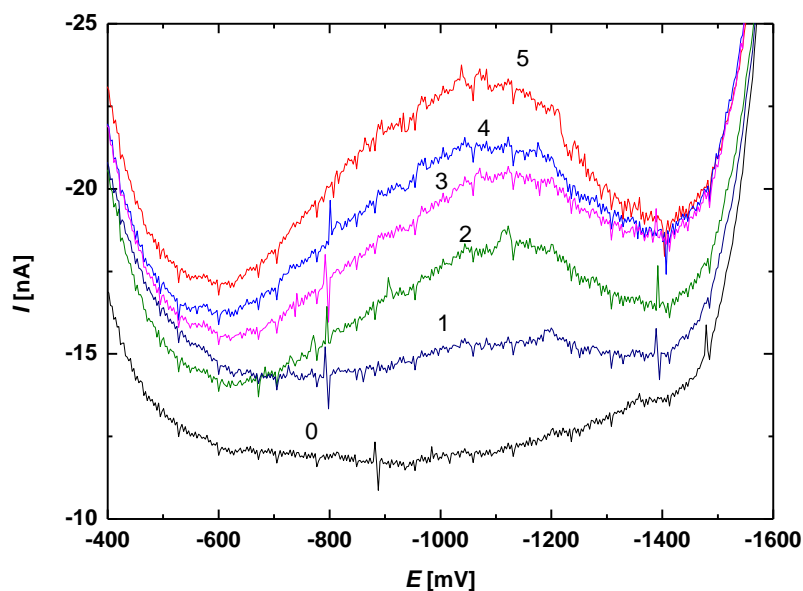
V prostředí TMAB ( $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) byly naměřeny kalibrační závislosti PETN v koncentračních rozmezích  $2-100 \text{ μmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Naměřené voltamogramy při různé koncentraci PETN jsou zobrazeny pro koncentrační rozmezí  $10-100 \text{ μmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  na obr. 4.24 a vyhodnoceny na obr. 4.25, pro koncentrační rozmezí  $2-10 \text{ μmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  pak na obr. 4.26 a vyhodnoceny na obr. 4.27. PETN poskytuje jeden velmi dobře vyvinutý pík. Meze stanovitelnosti ( $L_Q$ ) a parametry kalibračních přímk jsou uvedeny v Tab. 4.10.



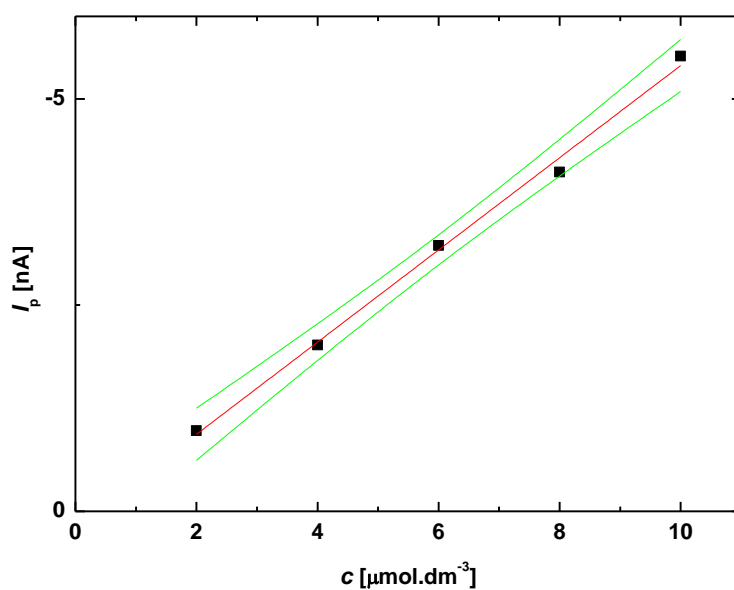
**Obr. 4.24** Voltamogramy měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředí elektrolytu TMAB ( $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a koncentraci PETN ( $\text{μmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ): 0 (0), 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) a 100 (6)



**Obr. 4.25** Závislost hodnot  $I_p$  na koncentraci PETN měřená technikou DPV na m-AgSAE v prostředí elektrolytu TMAB ( $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$



**Obr. 4.26** Voltamogramy měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředí elektrolytu TMAB ( $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a koncentraci PETN ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ): 0 (0), 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 (5)



**Obr. 4.27** Závislost hodnot  $I_p$  na koncentraci PETN měřená technikou DPV na m-AgSAE v prostředí elektrolytu TMAB ( $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Konfidenční pásy sestaveny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

**Tab. 4.10** Parametry kalibračních přímek a dosažené meze stanovitelnosti ( $L_Q$ ) při stanovení PETN technikou DPV na m-AgSAE v prostředí elektrolytu TMAB ( $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

Koncentrace [mol·dm <sup>-3</sup> ]	Směrnice [mA·dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [μmol·dm <sup>-3</sup> ]
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	$-5,588 \pm 0,020$	$0,18 \pm 0,13$	-0,9973	1,23
$(10-100) \cdot 10^{-6}$	$-7,872 \pm 0,022$	$4,16 \pm 1,34$	-0,9980	—

## 5. ZÁVĚR

V této diplomové práci byly vypracovány nové voltametrické metody pro stanovení exploziva pentritu (pentaerythritoltetranitrátu) (PETN) pomocí techniky diferenční pulzní voltametrie (DPV) využívající jako pracovní elektrodu rtuťovým meniskem modifikovanou stříbrnou pevnou amalgamovou elektrodu (m-AgSAE).

Nejprve byl sledován vliv na voltametrické odezvy změnou pH pufru (v rozmezí hodnot 2-13) a obsahu methanolu (10 - 90 obj. %) v pufrovaném vodně-methanolickém prostředí. Bylo zjištěno, že stanovení PETN při nižším obsahu metanolu je u některých pH nemožné a u zbylých obtížné. Je to způsobeno zúžením potenciálové okna oproti měření na HMDE. Dobře vyhodnotitelný voltametrický signál poskytuje PETN při vyšším obsahu methanolu. PETN povětšinou poskytuje ve vodně-methanolických prostředích jeden pík až na výjimky. U všech pH byly nejlepší výsledky zaznamenány při obsahu methanolu 90 %. Optimálním pro další stanovení byl vybrán roztok  $\text{pH}^{\text{p}} = 6$  a obsahu methanolu 90 %. V tomto roztoku byly poté naměřeny kalibrační závislosti.

Byla také studována možnost využití 100 % methanolického nevodného prostředí pro stanovení PETN. Jako elektrolyty byly zkoušeny methanolické roztoky TMAB, TBAC a TBAI. Jako optimální základní elektrolyt byl poté vybrán roztok tetramethylamonium bromidu o koncentraci  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  v methanolu. Studovaná látka v tomto čistě methanolickém prostředí poskytovala jeden široký pík, který se rozkládal přes celé potenciálové okno poskytované pracovní elektrodou. Tento fakt může být teoreticky nevýhodou, jelikož každá nečistota či jiná elektrochemicky aktivní látka, poskytující v tomto prostředí pozorovatelnou voltametrickou odezvu, se projeví píkem při potenciálech, při kterých se odezva PETN nachází.

Kalibrační závislosti PETN měřené technikou DPV na m-AgSAE byly proměřeny celkem v dvou různých prostředích. Proměřená koncentrační rozmezí a dosažené hodnoty mezi stanovitelnosti ( $L_Q$ ) jsou pro srovnání uvedeny v Tab. 5.1.

V této práci bylo také sledováno chování PETN v reálných prostředích. Jako reálná prostředí byly vybrány deionizovaná, pitná a říční voda. Pro stanovení byla použita technika DPV na HMDE. Technika DPV na m-AgSAE nebyla použita z důvodu špatné odezvy PETN při nižším obsahu methanolu.

Pro stanovení v těchto matricích byl použit dvousložkový pufr (fosfátový resp. borátový) pro snížení vlivu nečistot v pufru obsaženém. Z bakalářské práce byly využity poznatky o chování PETN ve vodně-methanolických prostředích a byly vybrány optimální

hodnoty pH pufru pro stanovení. Ve všech matricích byly naměřeny kalibrační křivky pro každé z pH<sup>p</sup> 2, 6, a 9. Proměřená koncentrační rozmezí a dosažené hodnoty mezí stanovitelnosti ( $L_Q$ ) jsou pro srovnání uvedeny v Tab. 5.2.

**Tab. 5.1**

Porovnání mezí stanovitelnosti ( $L_Q$ ) dosažených pomocí DPV na m-AgSAE pro PETN

Prostředí	Koncentrační rozmezí [ $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	$L_Q$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
BR-pufr o pH 6,0 – methanol (1:9)	4-100	3,7
0,01 mol·dm <sup>-3</sup> TMAB v methanol	2-100	1,23

**Tab. 5.2** Porovnání mezí stanovitelnosti ( $L_Q$ ) dosažených pomocí DPV na HMDE pro PETN

Prostředí	Koncentrační rozmezí [ $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	$L_Q$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
Fosfátový pufr o pH 2,0 – deionizovaná v. (1:9)	0,1-10	0,03
Fosfátový pufr o pH 2,0 – pitná voda (1:9)	0,4 - 10	0,08
Fosfátový pufr o pH 2,0 – říční voda (1:9)	1 - 10	0,90
Fosfátový pufr o pH 6,0 – deionizovaná v. (1:9)	0,2 - 10	0,04
Fosfátový pufr o pH 6,0 – pitná voda (1:9)	0,4 - 10	0,09
Fosfátový pufr o pH 6,0 – říční voda (1:9)	1 - 10	0,19
Borátový pufr o pH 9,0 – deionizovaná v. (1:9)	0,4 - 10	0,17
Borátový pufr o pH 9,0 – pitná voda (1:9)	0,8 - 10	0,37
Borátový pufr o pH 9,0 – říční voda (1:9)	1-10	0,59



## 6. LITERATURA

- 1) Bucher, J. R.: NTP toxicology and carcinogenesis studies of pentaerythritol tetranitrate with 80% D-lactose monohydrate in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Feed Studies). *National Toxicology Program Technical Report Series* **Vol. 365**; Environmental Health Information Service, 1– 192. (1989).
- 2) Drzyzga, O.; Gorontzy, T.; Schmidt, A.; Blotevogel, K. H.: Toxicity of explosives and related compounds to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **28**, 229– 235, (1995).
- 3) <http://lekarske.slovníky.cz/pojem/vazodilatace> (odkaz platný k 18.8.2015).
- 4) Ballesteros-Rueda, L. M.; Herrera-Sandoval, G. M.; Mina, N.; Castro-Rosario, M. E.; Briano, J. G.; Hernandez-Rivera, S. P.: Spectroscopic signatures of PETN part II: detection in clay Proc. *SPIE*, 6217, 62173D/1–8, (2006).
- 5) Tamiri, T.; Zitrin, S.; Abramovich-Bar, S.; Bamberger, Y.; Sterling, J.: GC/MS analysis of PETN and NG in post-explosion residues. *Advances in Analysis and Detection of Explosives*; Yinon, J., Dordrecht, Springer Netherlands, 323– 334. (1993).
- 6) U.S. Department of Defense Operational Rangers. More reliable clean up cost estimates and a proactive approach to identifying contamination are needed; GAO-04-610, (2004).
- 7) Wollin, K.-M.; Dieter, H. H.: Toxicological guidelines for monocyclic nitro-, amino- and aminonitroaromatics, nitramines, and nitrate esters in drinking water *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **49**, 18– 26, (2005).
- 8) Hazardous Substances Data Bank (*HSDB*); United States National Library of Medicine: Bethesda, MD, (2003).

- 9) Binks, P. R.; French, C. E.; Nicklin, S.; Bruce, N. C.: Degradation of pentaerythritol tetranitrate by *Enterobacter cloacae* PB2. *Applied and Environmental Microbiology*, **62**, 1214– 1219, (1996).
- 10) White, G. F.; Snape, J. R.: Microbial cleavage of nitrate esters: defusing the environment. *Journal of general microbiology* **139**, 1947– 1957, (1993).
- 11) King, S. Y. P.; Fung, H. L.: Rapid microbial degradation of organic nitrates in rat excreta: re-examination of the urinary and fecal metabolite profiles of pentaerythritol tetranitrate in the rat. *Drug Metabolism and Disposition*, , **12**, 353– 357, (1984).
- 12) Whitnack, G. C; Nielsen, J. M.; Gantz, E.: Polarographic Reduction of Polynitrate Esters. *Journal of the American Chemical Society* **76**, 4711-14, (1954).
- 13) Kaufman, F.; Cook, H. J.; Davis, S. M.: The Electrolytic Reduction of Simple Nitrate Esters. *Journal of the American Chemical Society* , **74**, 4997-5001, (1952).
- 14) <http://www.globalsecurity.org/military/systems/munitions/explosives-nitrate-petn.htm> (odkaz platný k 18.8.2015)
- 15) Chambers, D. M.: Perspectives on Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) Decomposition. U.S. Department of Energy by University of California, Lawrence Livermore National Laboratory, (2002).
- 16) IPCS, CEC.: Pentaerythritol tetranitrate; (2005); dostupný na adrese: <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1576.htm> (odkaz platný k 18.8.2015).
- 17) Roberts, R. N.; Dinegar, R. H.: Solubility of Pentaerythritol tetrametre. *Journal of Physical Chemistry*. **62** (8), 1009–1011, (1958).
- 18) <http://www.eurenco.com/wp-content/uploads/2013/07/PETN.pdf> (odkaz platný k 18.8.2015).

- 19) DE 2835621 A1 19790301. Carter, G. B.: Ignition explosive for a detonator. 14.8.1978
- 20) BR 7802945 A 19790102. Macrae, P.; Gilmour, F.; Strolla, N. J.: Highly-explosive composition and detonation cord. 2.1.1979
- 21) Axthammer, Q. J.; Krumm, B.; Klapötke T.M.: Pentaerythritol-Based Energetic Materials Related to PETN. *European Journal of Organic Chemistry*, **4**, 723–729, (2015).
- 22) Hetman, J.: Simultaneous Polarographic Determination of Pentaerythritol Tetranitrate and Cyclotrimethylenetrinitramine. *Analytical Chemistry*, **32** (12), pp 1699–1701, (1960).
- .
- 23) Hetman J.: Polarography of Explosives. *Analytical Chemistry*, **264**, 159—164, (1973)
- 24) M. Galik, A. M. O'Mahony, J. Wang: Cyclic and Square-Wave Voltammetric Signatures of Nitro-Containing Explosives. *Electroanalysis*, **23**, 1193, (2011).
- 25) Guan, H.; Stewart, K.: Determination of Explosives in Water Using Disposable Pipette Extraction and High Performance Liquid Chromatography . *Analytical Letters*, **47**, 1434 -1447, (2011).
- 26) Yu-zi, Z.; Hong. Z.; Yu-you, S.: LC-MS/MS determination of pentaerythritol tetranitrate in soil sample. *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, **48**(8), 897-899, 902, (2012).
- 27) Walsh, M. E.: Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas chromatography and an electron capture detector. *Talanta*, **54**, 3, 427–438, (2001)
- 28) Mikkelsen, Ø. E.; Schrøder, K. H.: Amalgam Electrodes for Electroanalysis. *Electroanalysis*, **15**, No. 8, (2003)

- 29) Novotny, L.; Yosypchuk B.: Solid Silver Amalgam Electrodes, *Chemické Listy* **94**, 12, 1118, (2000)
- 30) [http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2004\\_2009/documents/pr/585/585664/58566/4cs.pdf](http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2004_2009/documents/pr/585/585664/58566/4cs.pdf) (odkaz platný k 18. 8. 2015)
- 31) <http://www.sweden.gov.se/sb/d/11459/a/118550> (odkaz platný k 18. 8. 2015)
- 32) <http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/2674/ta2674.pdf> (odkaz platný k 18.8.2015)
- 33) Bandžuchová, L.; Šelešovská, R.; Navrátil, T.; Chýlková, J.: Electrochemical behavior of folic acid on mercury meniscus modified silver solid amalgam electrode. *Electrochimica Acta*, **56**, 2411–2419, (2011)